

تقنية مختبرات كيميائية

طرق الفصل الكيميائي

٢٦٣ كيم



مقدمة

الحمد لله وحده، والصلاة والسلام على من لا نبي بعده، محمد وعلى آله وصحبه، وبعد :

تسعى المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني لتأهيل الكوادر الوطنية المدربة القادرة على شغل الوظائف التقنية والفنية والمهنية المتوفرة في سوق العمل، ويأتي هذا الاهتمام نتيجة للتوجهات السديدة من لدن قادة هذا الوطن التي تصب في مجملها نحو إيجاد وطن متكامل يعتمد ذاتياً على موارده وعلى قوة شبابه المسلح بالعلم والإيمان من أجل الاستمرار قدماً في دفع عجلة التقدم التتموي: لتصل بعون الله تعالى لمصاف الدول المتقدمة صناعياً.

وقد خطت الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج خطوة إيجابية تتفق مع التجارب الدولية المتقدمة في بناء البرامج التدريبية، وفق أساليب علمية حديثة تحاكي متطلبات سوق العمل بكافة تخصصاته لتلبي متطلباته، وقد تمثلت هذه الخطوة في مشروع إعداد المعايير المهنية الوطنية الذي يمثل الركيزة الأساسية في بناء البرامج التدريبية، إذ تعتمد المعايير في بنائها على تشكيل لجان تخصصية تمثل سوق العمل والمؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني بحيث تتوافق الرؤية العلمية مع الواقع العملي الذي تفرضه متطلبات سوق العمل، لتخرج هذه اللجان في النهاية بنظرة متكاملة لبرنامج تدريبي أكثر التصاقاً بسوق العمل، وأكثر واقعية في تحقيق متطلباته الأساسية.

وتتناول هذه الحقيبة التدريبية " طرق الفصل الكيميائي " لمتدربي قسم " تقنية مختبرات كيميائية " للكلية التقنية موضوعات حيوية تتناول كيفية اكتساب المهارات اللازمة لهذا التخصص.

والإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج وهي تضع بين يديك هذه الحقيبة التدريبية تأمل من الله عز وجل أن تسهم بشكل مباشر في تأصيل المهارات الضرورية اللازمة، بأسلوب مبسط يخلو من التعقيد، وبالإستعانة بالتطبيقات والأشكال التي تدعم عملية اكتساب هذه المهارات.

والله نسأل أن يوفق القائمين على إعدادها والمستفيدين منها لما يحبه ويرضاه: إنه سميع مجيب الدعاء.

الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

تمهيد

تهدف هذه الحقيبة إلى تغطية الجانب النظري المتعلق بالمفاهيم الأساسية والتطبيقات المختلفة لطرق الفصل الكيميائي.

هذه الطرق تشمل الاستخلاص بالمذيبات والتبادل الأيوني والكروماتوجرافيا. أما الطرق الفيزيائية مثل التسامي والتقطير فقد تمت تغطيته للطلاب في مقرر التقنيات الكيميائية.

أهمية طرق الفصل الكيميائي تنبع من كونها تجمع بين خاصيتي الفصل والتحليل كما في حالة كروماتوجرافيا الغاز و كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية. المحلل الكيميائي لا يستطيع الحصول على نتائج التحليل الكمي والنوعي بمصدقية عالية دون الرجوع لطرق الفصل المختلفة. فمثلاً في التحليل البيئي والطبي يحتاج المحلل الحصول على عينات خالية من المتداخلات والتي قد تؤثر سلباً أو إيجاباً على النتيجة المطلقة.

الوحدة الأولى تشتمل على الاستخلاص بالمذيب والذي يُعتمد عليه في عمليات الفصل فقط. الوحدة الثانية تشتمل على التبادل الأيوني ويُستفاد منه في الفصل والتحليل عند استخدامه كطريقة كروماتوجرافية (كروماتوجرافيا الأيونات). أما الوحدة الأخيرة وهي الكروماتوجرافيا فتتقسم الى ثلاثة فصول وهي الكروماتوجرافيا المستوية وكروماتوجرافيا الغاز و كروماتوجرافيا السائل ذو الكفاءة العالية. الفصل الأول يتعلق بالتحليل النوعي غالباً والكشف عن الشوائب بينما الفصلان الثاني والثالث يتم تطبيقهما في مجال الفصل والتحليل النوعي والكمي ليستفيد الطالب من خلال دراسته لما ذكر أعلاه في التمييز بين هذه الطرق المختلفة ودراسة المبدأ والنظم والحسابات والتطبيقات المختلفة لفصل وتحليل العديد من المواد.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق الفصل الكيميائي

الاستخلاص بالمذيبات

الاستخلاص بالمذيبات

الجدارة :

معرفة الأسس النظرية والحسابات والتطبيقات المختلفة الخاصة بطرق الاستخلاص بالمذيبات.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على:

١. التمييز بين النظم المختلفة لطرق الاستخلاص بالمذيبات.
٢. إجراء الحسابات الخاصة بالكفاءة.
٣. تصميم الطرق المختلفة لفصل العناصر عن بعضها.
٤. تطبيق تقنيات الفصل المختلفة للحصول على عينات نقية لإجراء التحليل عليها.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب إلى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥% .

الوقت المتوقع

٦ ساعات.

الوسائل المساعدة:

- عارض ضوئي.
- عارض بيانات.
- حاسب آلي.
- سبورة.
- قلم سبورة.

متطلبات الجدارة :

اجتياز جميع الحقائب السابقة.

الاستخلاص بالمذيب لفصل الفلزات

Solvent Extraction for the Separation of Metals

مقدمة :

الاستخلاص بالمذيب يتمتع بمكانه متميزة بين طرق الفصل المتاحة للمحلل الكيميائي وذلك بسبب السرعة والبساطة والانتقائية والتطبيقات الواسعة. غالباً نجد أن الاستخلاص يمكن إنجازة في دقائق معدودات باستخدام قمع خاص يسمى قمع الفصل كما هو مبين في الشكل رقم (١). يمكن الوصول إلى درجة عالية من الانتقائية عن طريق التحكم في الظروف المناسبة كالرقم الهيدروجيني والحالة التأكسدية واستخدام عوامل الحجب . كما نجد أن هذه التقنية يمكن تطبيقها للعديد من الأيونات الفلزية لعينات متناهية في الصغر أو كميات عادية micro and macro quantities . بالرغم من وجود آلية مختلفة لكل طريقة فصل إلا أن هناك أوجه عامة تشترك فيها كل طرق الاستخلاص بالمذيب وهي :

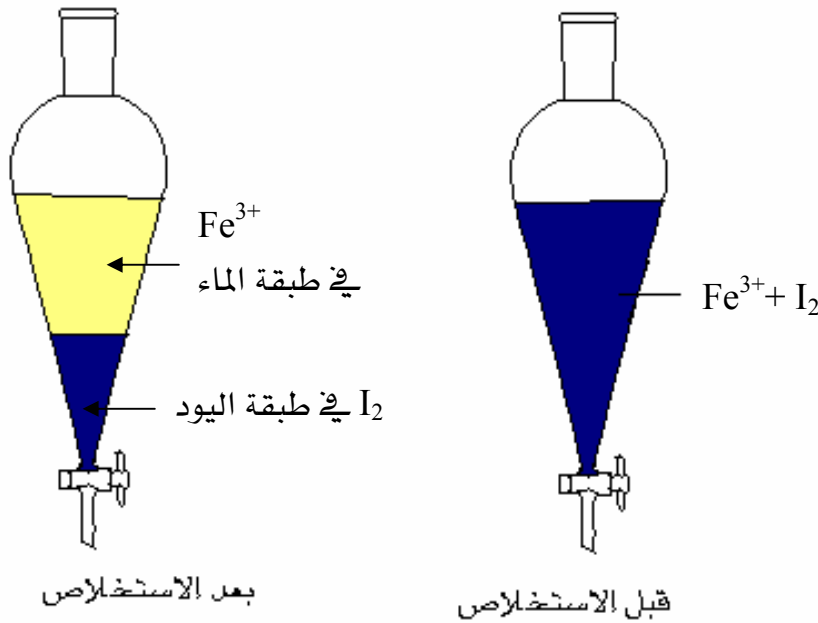
- تكون المادة المراد استخلاصها في الطور المائي .
- توزع المادة المتكونة المراد استخلاصها بين الطور المائي والطور العضوي المستخلص .
- تفاعل المادة المتكونة المراد استخلاصها مع الطور العضوي .

الاستخلاص بالمذيب يستخدم لأغراض كثيرة نذكر منها هنا على سبيل المثال (i) فصل المتداخلات قبل التحليل (ii) زيادة تركيز المحاليل المخففة قبل التحليل فمثلاً ماء البحار يحتوي على 0.003 جزء من المليون (ppm) من النحاس هذا التركيز من الصعب قياسه لذا يمكن زيادة تركيزه قبل التحليل بواسطة تقنية الاستخلاص ، حيث يتم استخلاص 1000 مل من ماء البحار بواسطة 100 مل من مذيب عضوي ثم يعاد استخلاص الطبقة العضوية بواسطة 10 مل من الحمض ليعطي تركيز وقدره 0.3 ppm من النحاس والذي يمكن قياسه بسهولة.

مبادئ الاستخلاص :

الاستخلاص بالمذيب يتضمن توزيع المادة المراد استخلاصها عبر الحدود بين طورين سائلين عديمي الامتزاج.

لنفترض أن لدينا محلول مائي يحتوي على I_2 (غير قطبي) و Fe^{3+} (قطبي) وأضفنا إليه مذيباً عضوياً (الكلوروفورم مثلاً) ، وبعد الرج وترك المخلوط ليستقر سنجد أن اليود سينتقل إلى المذيب العضوي (غير قطبي) بنسبة عالية بينما يظل Fe^{3+} في الوسط المائي كما في الشكل رقم (١)



شكل رقم (١) يوضح قمع الفصل المستخدم لفصل اليود من Fe^{3+} .

علماً بأن Fe^{3+} يمكن استخلاصه إلى طبقة الكلوروفورم بعد مفاعله مع عامل تعقيد مثل ٨ -هيدروكسي كوينولون لتحويله إلى مركب متعادل (غير قطبي) كما سيأتي ذلك لاحقاً .

الشروط الواجب توفرها في المذيب العضوي :

١. أن يكون مذيباً جيداً للمادة المراد فصلها.

٢. أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل تام بعد الرج وترك المحلول ليستقر.

وهذا الشرط الأخير يعتمد على الوزن النوعي للمذيب العضوي وكلما كان الوزن النوعي أكبر

أو أقل بكثير من واحد كان المذيب مناسباً لإجراء الفصل .

يُعتبر الكلوروفورم (وزنه النوعي ١.٤٩) من أهم المذيبات المستخدمة لفصل المركبات العضوية

والمركبات المعقدة الفلزية من محاليلها .

اتزان الاستخلاص :

عند الوصول إلى حالة الاتزان أي بعد فترة الرج والاستقرار نجد أن نسبة التركيز المولاري للمادة A مثلاً في كل من الطبقة العضوية والمائية ثابتة وهذا ما يعرف بنسبة التوزيع التركيزي concentration (Dc) distribution

$$Dc = \frac{\text{التركيز المولاري للمادة A في الطبقة العضوية}}{\text{التركيز المولاري للمادة A في الطبقة المائية}} = \frac{[A]_o}{[A]_w} \quad (1)$$

O و W يرمزان للمذيب العضوي organic والمائي water على التوالي و [] يمثل التركيز المولاري وبما أن :

$$\frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم بالملي}} = \text{التركيز المولاري}$$

لذلك يمكن كتابة المعادلة (١) بالصورة التالية :

$$Dc = \frac{(\text{mmoles A})_o / V_o}{(\text{mmoles A})_w / V_w} = \frac{(\text{mmoles A})_o \times V_w}{(\text{mmoles A})_w \times V_o} \quad (2)$$

علماً بأن :

$(\text{mmoles A})_o$: تمثل عدد مليمولات A في الطبقة العضوية .

$(\text{mmoles A})_w$: تمثل عدد مليمولات A في الطبقة المائية .

V_o : حجم المذيب العضوي .

V_w : حجم الماء ..

هناك ثابت آخر مفيد لأي مذاب (مادة مراد استخلاصها) وهي نسبة التوزيع الكتلي (Dm) mass distribution والذي يمكن تعريفه بأنه نسبة كمية المذاب A في الطورين .

$$D_m = \frac{(mmoles\ A)_o}{(mmoles\ A)_w} \quad (3)$$

عند دمج المعادلتين (2) و (3) نتحصل على المعادلة :

$$D_c = D_m \frac{V_w}{V_o} \quad (4)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة (4) نتحصل على :

$$D_m = D_c \frac{V_o}{V_w} \quad (5)$$

في الإستخلاص بالمذيب غالباً ما يكون $V_o = V_w$ وعندها يكون $D_c = D_m$ ، في حالة

اختلاف حجم المذيبين لابد من حساب قيمة D_c من قيم D_m و V_w و V_o .

باستخدام المعادلة (3) يمكن حساب جزء المذاب (المادة المراد إستخلاصها) التي لم تستخلص من الطبقة المائية ويرمز له بالرمز f من المعادلة التالية :

$$f = \frac{(mmoles\ A)_w}{(mmoles\ A)_o + (mmoles\ A)_w} \quad (6)$$

وبقسمة كل جزء من هذه المعادلة على $(mmoles\ A)_w$ نحصل على :

$$f = \frac{1}{(D_m + 1)} \quad (7)$$

ولأن عملية إستخلاص واحدة لا تكفي يلجأ دائماً إلى إعادة فصل الطبقة المائية بكمية أخرى من المذيب العضوي بعدد n من المرات وعليه تكتب المعادلة (7) كالآتي :

$$f = \frac{1}{(D_m + 1)^n} \quad (8)$$

وأخيراً يمكن حساب النسبة للمذاب (المادة المراد إستخلاصها) أي كفاءة الإستخلاص (%E) بعدد n من المرات وذلك بطرح الجزء المتبقي من المذاب من الطبقة المائية من واحد وضرب الناتج في مئة .

$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(D_m + 1)^n} \right] \quad (9)$$

لمعظم الأغراض الإستخلاص يُعتبر كميّاً عندما تكون كفاءة الإستخلاص على الأقل 99.9 %

مثال (١)

افترض أن نسبة التوزيع التركيزي $D_c = 20$ لمادة ما في 10 مل من المحلول المائي ، حدد أيهما يعطي أعلى كفاءة (%E) في الحالات التالية :

١. بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 10 مل من مذيب عضوي .
٢. بعد عملية استخلاص واحدة باستخدام 20 مل من مذيب عضوي .
٣. بعد استخلاصين متكررين باستخدام 10 مل من مذيب عضوي في كل حالة .

الحل :

١. نحسب قيمة D_m أولاً من العلاقة التالية :

$$D_m = D_c \frac{V_o}{V_w}$$
$$D_m = 20 \times \frac{10}{10} = 20$$

ثانياً ، نحسب كفاءة الاستخلاص (%E) من العلاقة التالية :

$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(D_m + 1)} \right]$$
$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(20 + 1)} \right] = 95.2 \%$$

٢. نحسب قيمة D_m :

$$D_m = D_c \times \frac{V_o}{V_w}$$
$$D_m = 20 \times \frac{20}{10} = 40$$
$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(40 + 1)} \right] = 97.6 \%$$

٣. نحسب قيمة D_m أولاً :

$$D_m = 20 \times \frac{10}{10} = 20$$
$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(20 + 1)^2} \right] = 99.8 \%$$

من القيم أعلاه يتضح أن الحالة (iii) تعطي أعلى كفاءة للإستخلاص بالرغم من تساوي حجم المذيب العضوي في الحالة (ii) و (iii) ، إذا الأفضّل استخدام حجم صغير من المذيب العضوي وتكرار الإستخلاص عدة مرات بدلاً من استخدام حجم كبير من المذيب العضوي مرة واحدة .
مثال (٢) يستخلص اليورانيوم من محلول حمض النتريك المائي إلى حجم مساوٍ من المذيب العضوي بنسبة كفاءة ثابتة تساوي ٦٦,٢٪ تحت ظروف معينة .

احسب كم عدد الإستخلاصات اللازمة بأحجام متساوية من المذيب العضوي للحصول على كفاءة إستخلاص E% في حدود 95.5% أو أكثر ؟

الحل :

الإستخلاص الأول يساوي 66.2% .∴ المتبقي في الطبقة المائية يساوي
 $100 - 66.2 = 33.8\%$

وعليه الإستخلاص الثاني يعطي

$$66.2/100 \times 33.8 = 22.4\%$$

∴ المتبقي في الطبقة المائية يساوي

$$33.8 - 22.4 = 11.4\%$$

الإستخلاص الثالث يعطي :

$$66.2/100 \times 11.4 = 7.5\%$$

وعليه للحصول على كفاءة بنسبة 95.5% أو أكثر نحتاج إلى ثلاثة إستخلاصات وذلك لأن حاصل جمع الإستخلاصات الثلاثة يساوي

$$66.2 + 22.4 + 7.5 = 96.1\%$$

أنظمة الإستخلاص :

قبل الشروع في دراسة أنظمة الإستخلاص لابد من الإشارة إلى أن هنالك متطلب أساسي لإستخلاص أي مذاب (المادة المراد فصلها) من محلول مائي وهو أن يكون المذاب :

- غير حامل لشحنة كهربائية .

أو

- جزءاً من مجموع أيوني متعادل الشحنة الكهربائية حتى تقل قوى التجاذب بينه وبين الماء .

والأنظمة هي :

i. الجزيئات المتعادلة التساهمية :

مثال على هذا النوع جزيء اليود I_2 وهذه لا تحتاج إلى معالجة مسبقة قبل الاستخلاص بل تستخلص مباشرة إلى مذيبات عضوية مثل الكلوروفورم لكونه متعادلاً (غير قطبي) .

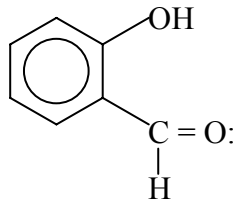
ii. المتراكبات الفلزية التي لا تحمل شحنة كهربائية (معقدات مخلبية فلزية) :

هذه مركبات تتكون نتيجة تفاعل مركب عضوي (عامل تعقيد) مع أيون الفلزات M^{n+} . هذه المعقدات المخلبية الفلزية الناتجة ذات طبيعة عضوية لذا تذوب بسهولة في المذيبات العضوية مثل الكلوروفورم و التولوين و رابع كلوريد الكربون ، إلخ .

المتطلب الأساسي لعامل التعقيد أن يحتوي على عناصر مثل S, O قادرة على منح زوج من الإلكترونات لـ $ione\ pair$ لأيون الفلز .

من أمثلة عوامل التعقيد (تسمى أيضاً بالليجندات)

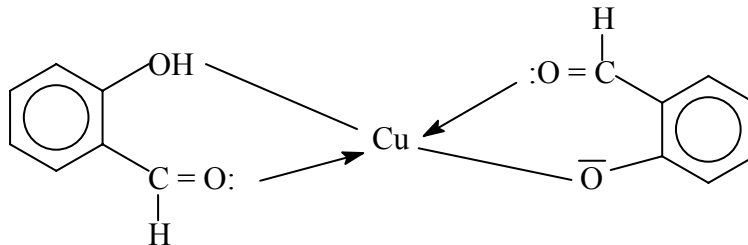
■ سالسيل ألدهيد Salicylaldehyde :



هذا العامل المُعقد (ليجند) يُكون مركباً مخلبياً فلزياً مع النحاس Cu^{2+} عند نزع

هيدروجينه

شكل رقم (٢).

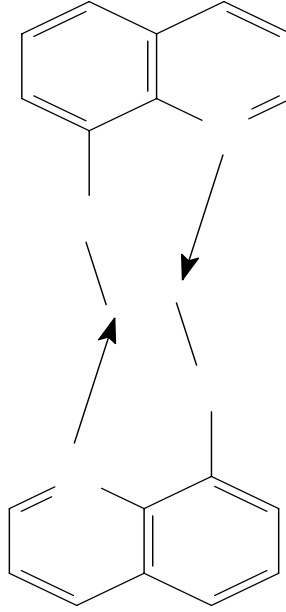


شكل رقم (٢) يبين المتراكب المتكون بين سالسيل ألدهيد والنحاس.

المركب أعلاه كونه متعادلاً يتم استخلاصه بسهولة إلى مذيب عضوي غير قطبي مثل الكلوروفورم .

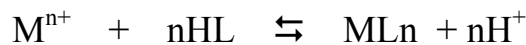
٨ - هيدروكسي كوينولين :

هذا العامل المُعَقِّد (ليجند) يكون مركباً مخلياً فلزياً مع العديد من الفلزات مثل الحديد Fe^{3+} ،
مكوناً لوناً أصفر يمكن الاستفادة منه في التحليل الطيفي المرئي ، شكل رقم (٣).



شكل رقم (٣) يبين المتراكب المتكون بين ٨ - هيدروكسي كوينولين و Fe^{3+} .
المركب أعلاه كونه متعادلاً يتم استخلاصه بسهولة إلى مذيب الكلوروفورم .
المتطلبات الأساسية لاستخلاص المتراكبات التي لا تحمل شحنة كهربائية :
١. اختيار عامل التعقيد المناسب لاستخلاص فلز معين ، مثل استخلاص الزئبق بواسطة
دايثايزون dithizone ذي الانتقائية العالية تجاه الزئبق دون العناصر الأخرى .
٢. التحكم في الرقم الهيدروجيني ، إذا أخذنا المعادلة التالية كمثال لتفاعل عامل التعقيد

(HL) مع أيون الفلز M^{n+}



نجد أن ثابت التفاعل الكلي :

$$K = \frac{[ML_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]^n}$$

وبما أن

$$H^+ = -\log [H^+] = pH$$

إذا زاد تركيز $[H^+]$ يقل تركيز المترابك الفلزي $[MLn]$ أي إذا أضيف حمض H^+ عند الاتزان أعلاه فإن المترابك الفلزي سوف يتفكك ويتحول التفاعل من اليمين إلى اليسار. إذاً المترابكات التي لها ثابت اتزان K أعلى ، إضافة الحامض لا يؤثر في الاتزان ويكون المترابك الفلزي مستقرًا ، أما المترابكات التي لها ثابت اتزان أقل فإن إضافة الحمض تؤثر على الاتزان ويتفكك المترابك بسهولة .

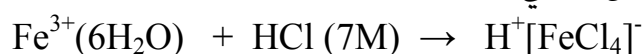
مثلاً فصل Hg^{2+} / Zn^{2+} نجد أن ثابت الاتزان K لـ $Hg(DZ)_2$ (مترابك الزئبق مع عامل التعقيد دايثايزون) $= 10^{36}$ وثابت الاتزان للمركب $Zn(DZ)_2 = 10^{18}$. لذا عند ضبط الرقم الهيدروجيني pH إلى القيمة 2.0 أي تركيز $[H^+]$ يكون عالياً نجد أن المترابك $Zn(DZ)_2$ لا يتكون بسهولة ولا يتم فصله ويبقى في الوسط المائي بينما المترابك $Hg(DZ)_2$ يكون مستقرًا ، أي لا يتفكك وبذا يتم استخلاصه إلى وسط الكلوروفورم . لاستخلاص $Zn(DZ)_2$ نحول الوسط إلى $pH = 4$ أي يكون تركيز $[H^+]$ منخفضاً ويتكون المترابك $Zn(DZ)_2$ بسهولة لذا يتم فصله إلى وسط الكلوروفورم .

الخلاصة :

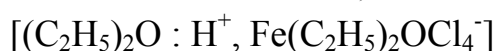
$Hg(DZ)_2$ يتم استخلاصه عند $pH = 2$. $Zn(DZ)_2$ يتم استخلاصه عند $pH = 4$.
٣. استخدام عوامل الحجب ، فمثلاً لفصل Fe^{3+} / Al^{3+} نجد أن ٨ -هيدروكسي كينولين يستخلص العنصرين معاً في رقم هيدروجيني $pH=5$ وعليه لا يمكن فصل هذين العنصرين في $pH=5$ لذا يتم حجب Fe^{3+} باستخدام السيانييد (CN^-)
$$Fe^{3+} + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$
 وعند إضافة ٨ -هيدروكسي كينولين يتفاعل فقط مع Al^{3+} ويتكون لدينا مركب معقد يتم استخلاصه إلى وسط الكلوروفورم تاركاً Fe^{3+} في الوسط المائي .

iii . المترابكات الأيونية المتجمعة :

إذا تم رج الحديد الثلاثي Fe^{3+} المائي مع الإيثر فقط لا يتم الاستخلاص ولكن عند إضافة حمض الهيدروكلوريك (7 مولار) إلى الحديد في الوسط المائي يتم استخلاصه بسهولة إلى مذيب الإيثر (مذيب عضوي) ، وذلك بسبب التفاعل التالي :



المترابك الأيوني الناتج متعادل الشحنة لذا يستخلص بسهولة إلى الإيثر والأغوال والإسترات ... إلخ. المترابك الأيوني يكون مستقرًا في طبقة الإيثر بسبب تكون المترابك التالي مع ثنائي إيثيل الإيثر



ويعرف هذا بالاستخلاص الأوكزونومي oxonium extraction .

هنالك أكثر من كاشف يمكن استخدامه مع نظام المتراكبات الأيونية المتجمعة نذكر منها هنا :

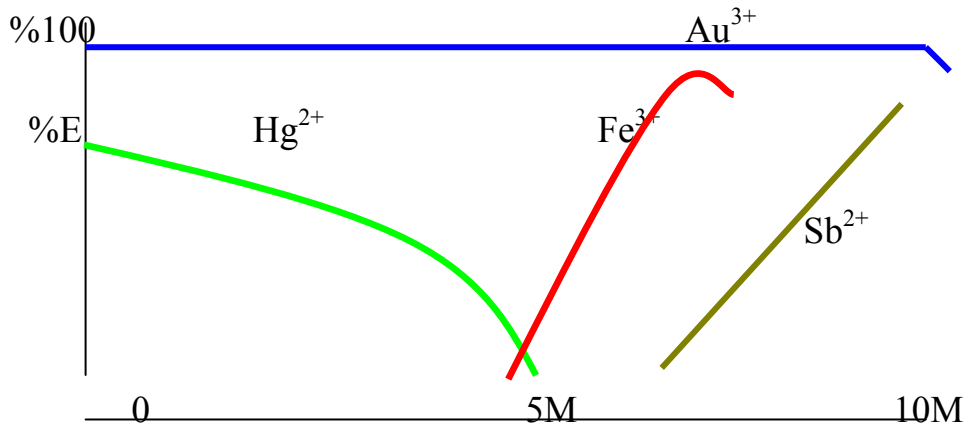
نظام الكلوريد (عند استخدام HCl) :

هنالك حوالي ١٣ أيوناً فلزياً يعطي كفاءة استخلاص عالية مع HCl مثل $Hg^{2+}, Sb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ إلخ

لذا لابد من جعل هذا النظام انتقائياً بإتباع التالي :

أ - التحكم في الحالة التأكسدية لأيون الفلز ، فمثلاً Fe^{3+} يتم استخلاصه بكفاءة عالية بينما لا يتم استخلاص Fe^{2+} .

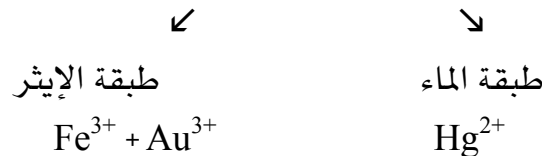
ب - التحكم في تركيز حمض الهيدروكلوريك HCl ويمكن توضيح هذا كما في الشكل رقم (٤) والذي يوضح كفاءة الاستخلاص (%E) لبعض العناصر مقابل تركيز حمض HCl :



شكل رقم (٤) يبين كفاءة الاستخلاص لبعض العناصر.

فمثلاً لفصل أيون الذهب Au^{3+} والزئبق Hg^{2+} والحديد Fe^{3+} نتبع الخطوات التالية :

١. نضيف حمض HCl بتركيز 7.0 مولار وبعد الاستخلاص بالإيثر نجد الآتي :



٢. يضاف الى طبقة الإيثر حمض HCl بتركيز 1.0 مولار ليتم فصل Fe^{3+} و Au^{3+} عن بعضهما .



امتحان ذاتي رقم (١)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.

١ / وضح كيف يمكن فصل الأنيلين القاعدي $C_6H_5NH_2$ من مادة الكلوروبنزين C_6H_5Cl المتعادل .

٢ / لديك محلول مائي يحتوي على أنتموني Sb^{2+} وزئبق Hg^{2+} وذهب Au^{3+} وضح كيفية فصل العناصر الثلاثة عن بعضها باستخدام نظام الأيونات المتجمعة .

٣ / لا يستخدم الكلوروفورم كمذيب عضوي لاستخلاص نظام الأيونات المتجمعة . علل

٤ / استخلاص السيريوم من 8.0 مولار حمض النيتريك HNO_3 إلى طبقة الإيثر يساوي % 80. كم عدد الاستخلاصات اللازمة بأحجام متساوية من المذيب العضوي للحصول على كفاءة استخلاص (%E) في حدود % 98 أو أكثر ؟

٥ / 40 مل من محلول مائي لحمض البيوتريك تركيزه 1.0 مولار تم خلطه مع 20 مل من الإيثر وبعد فصل الطبقتين وجد أن الجزء المتبقي في الطبقة المائية يساوي 0.5 مليمول احسب :
Dc (i) Dm (ii) %E (iii)

٦ / ما هي الأوجة العامة التي تشترك فيها كل طرق الاستخلاص بالمذيبات؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

أجب على الأسئلة التالية ثم تأكد من صحة إجابتك بالنظر للحل النموذجي.
أكمل ما يلي:

١. يمكن الوصول إلى درجة عالية من الانتقائية في طرق الاستخلاص بالمذيبات عن طريق التحكم في:

-
-
-

٢. أحد الشروط الواجب توافرها في المذيب العضوي هو:

.....

٣. يعتبر (وزنه النوعي 1.49) من أهم المذيبات المستخدمة لفصل المركبات العضوية والمركبات المعقدة الفلزية من محاليلها.

٤. $D_m = D_c$

٥. المتراكبات الفلزية التي لا تحمل شحنة كهربائية هي مركبات تتكون نتيجة:

.....

٦. يعتبر أحد الأمثلة المألوفة لعوامل التعقيد.

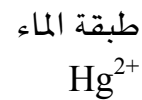
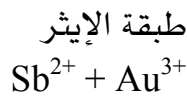
٧. لجعل نظام المتراكبات الأيونية المتجمعة (نظام الكلوريد مثلاً) انتقائياً نتبع الآتي:

-
-

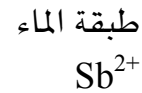
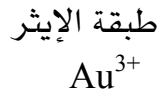
إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. نجعل الوسط المائي حمضياً ثم نستخلص الكلوروبنزين إلى الطبقة العضوية.

٢. (أ) نضيف حمض HCl بتركيز 7 مولار وبعد الاستخلاص بالإيثر نجد الآتي



(ب) يضاف إلى طبقة الإيثر حمض HCl بتركيز 1.0 مولار ليتم فصل الذهب عن الأنتموني عن بعضهما.



٣. نظام الأيونات المتجمعة يحتاج إلى مذيب عضوي يحتوي على عنصر الأوكسجين والكلوروفورم لا يحتوي عنصر الأوكسجين.

٤. الاستخلاص الأول = 80 المتبقي 20%

الاستخلاص الثاني = 16% $80/100 \times 20$

الاستخلاص الثالث = 3.2% $80/100 \times 4$

وعليه للحصول على كفاءة بنسبة 98% أو أكثر نحتاج الى ثلاثة استخلاصات لأن حاصل جمع الاستخلاصات الثلاثة يساوي

$$80 + 16 + 3.2 = 99.2\%$$

٥. عدد الميمولات قبل الفصل = المولارية X الحجم بالمل.

$$40 \times 0.1 = 4.0 \text{ mmole}$$

$$4.0 - 0.5 = 3.5 \text{ mmole} \quad \text{الجزء المستخلص للطبقة العضوية}$$

$$D_c = \frac{[\text{mmoles } A_o] \times V_w}{[\text{mmoles } A]_w \times V_o}$$
$$= \frac{3.5 \times 40}{0.5 \times 20}$$

$$D_m = D_c \frac{V_o}{V_w}$$

$$D_m = 14 \frac{20}{40} = 7$$

$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(D_m+1)^2} \right]$$

$$\%E = 100 \left[1 - \frac{1}{(7+1)^2} \right]$$

$$= 100 [1 - 0.125]$$
$$= 100 [0.875] = 87.5\%$$

٦. الأوجه هي :

- تكونُ المادة المراد استخلاصها في الطور المائي.
- توزعُ المادة المتكونة المراد استخلاصها بين الطور المائي والطور العضوي المستخلص.
- تفاعلُ المادة المتكونة المراد استخلاصها مع الطور العضوي.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. يمكن الوصول الى درجة عالية من الانتقائية في طرق الاستخلاص بالمذيبات عن طريق التحكم في

- الرقم الهيدروجيني.
- الحالة التأكسدية للعنصر.
- استخدام عوامل الحجب.

٢. أحد الشروط الواجب توافرها في المذيب العضوي هو أن ينفصل عن الماء بسرعة وبشكل تام بعد الرج وترك المحلول ليستقر.

٣. يعتبر الكلوروفورم (وزنه النوعي ١,٤٩) من أهم المذيبات المستخدمة لفصل المركبات العضوية والمركبات المعقدة الفلزية من محاليلها .

٤.

$$D_m = D_c \frac{V_o}{V_w}$$

٥. المتراكبات الفلزية التي لا تحمل شحنة كهربائية هي مركبات تتكون نتيجة تفاعل مركب عضوي (عامل تعقيد) مع أيون الفلزات.

٦. ٨ - هيدروكسي كوينولين يعتبر أحد الأمثلة المألوفة لعوامل التعقيد.

٧. لجعل نظام المتراكبات الأيونية المتجمعة (نظام الكلوريد مثلاً) انتقائياً نتبع الآتي:

- التحكم في الحالة التأكسدية لأيون الفلز فمثلاً Fe^{3+} يتم استخلاصه بكفاءة عالية بينما لا يتم استخلاص Fe^{2+} .
- التحكم في تركيز HCl مثلاً.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق الفصل الكيميائي

التبادل الأيوني

التبادل الأيوني

١

الجدارة:

معرفة الأسس النظرية وأنواع المتبادلات وكيفية تحضيرها والتطبيقات المختلفة بطرق التبادل الأيوني.

الأهداف:

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على:

١. التمييز بين المبادلات العضوية وغير العضوية.
٢. إجراء الحسابات المتعلقة بالسعة الاستبدالية.
٣. تحديد نوعية المبادل المناسب لإجراء الفصل للعينات المختلفة.
٤. تصميم الطريقة المناسبة وتحديد الظروف المناسبة لفصل خليط من العناصر بكروماتوجرافيا الأيونات.

مستوى الأداء المطلوب:

أن يصل المتدرب الى إتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥% .

الوقت المتوقع:

٦ ساعات.

الوسائل المساعدة:

- عارض ضوئي.
- عارض بيانات.
- حاسب آلي.
- سبورة.
- قلم سبورة.

متطلبات الجدارة :

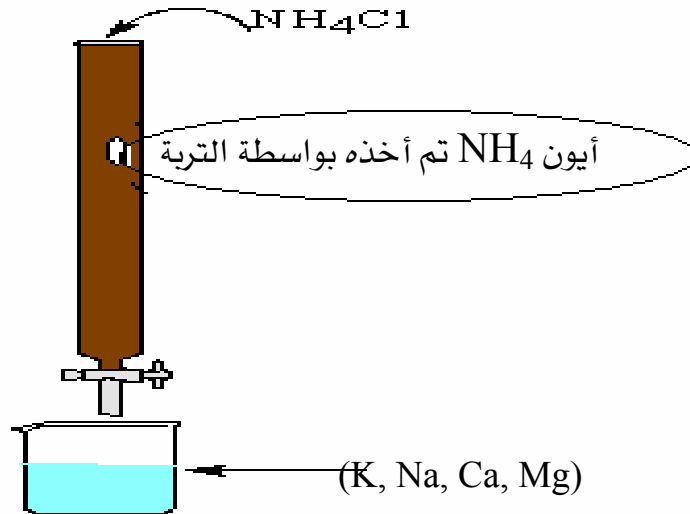
اجتياز الوحدة الأولى.

التبادل الأيوني Ion Exchange

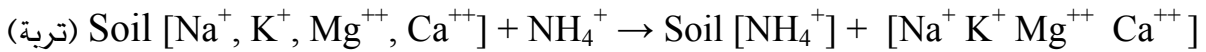
مقدمة :

في الاستخلاص بالمذيبات يتم فصل الأيونات من الوسط المائي إلى الوسط العضوي السائل . أما في التبادل الأيوني فيتم فصل الأيونات من الوسط المائي إلى وسط عضوي أو غير عضوي صلب . وعليه يمكن تعريف التبادل الأيوني بأنه تبادل عكسي للأيونات بين محلول مائي ومادة منفذة صلبة . تم اكتشاف تقنية التبادل الأيوني بواسطة العالمين Thompson and Way اللذين كانا يعملان في كيمياء التربة وذلك عندما قاما باستخلاص التربة بمحلول كلوريد الأمونيوم NH_4Cl كما في الشكل رقم (٥) ، فوجدا الآتي :

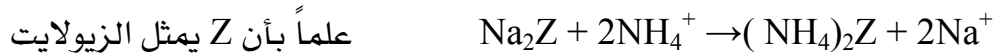
- انتقال Ca^+ , Mg^+ , K^+ , Na^+ من التربة إلى المحلول المستخلص .
- أخذ (استبقاء) كمية مكافئة من أيون الأمونيوم NH_4^+ بواسطة التربة.



شكل رقم (٥) استخلاص التربة بواسطة كلوريد الأمونيوم.



ثم توالى الأبحاث على المبادلات غير العضوية مثل الزيوليت $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ Zeolite



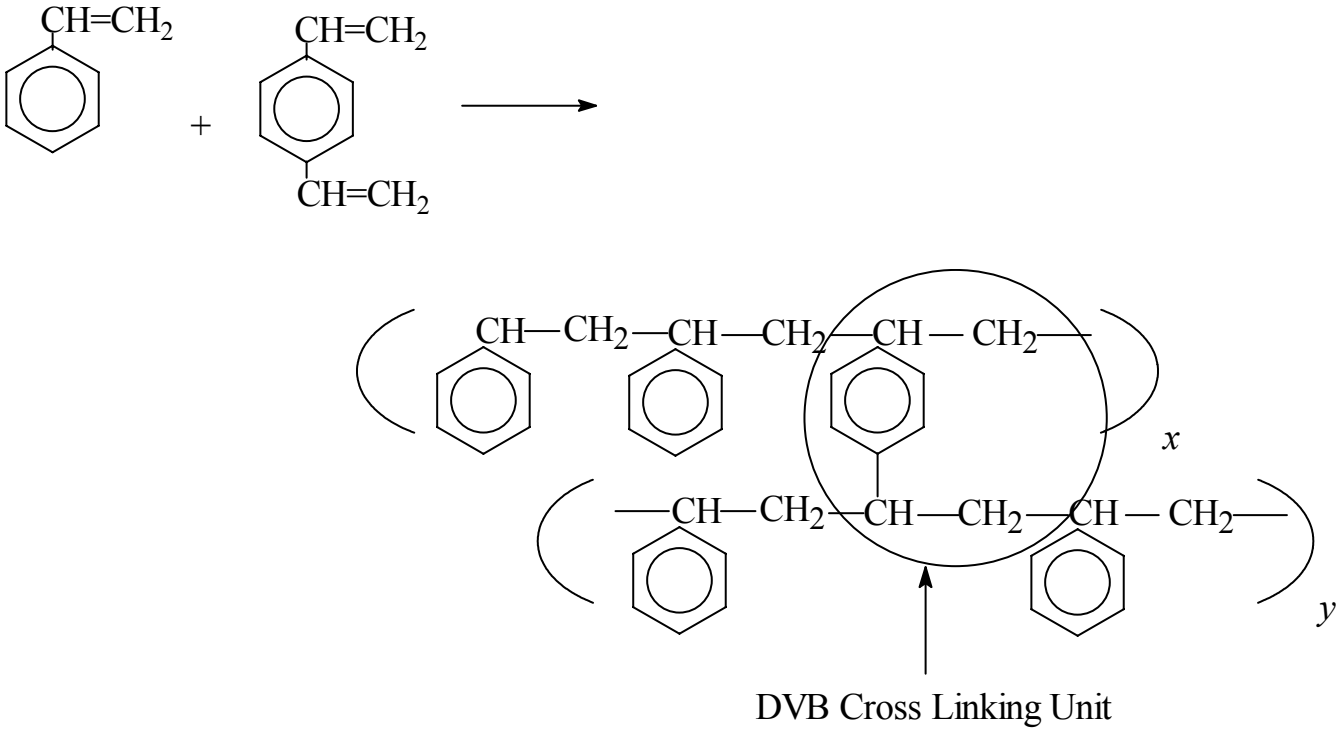
من مميزات الزيوليت والمبادلات غير العضوية الأخرى أنها تتحمل درجات حرارة عالية ولكنها غير ثابتة وتتأثر بالأحماض والقواعد . لذا انصب الاهتمام حالياً على المبادلات العضوية والتي تسمى الراتنجات resins . وعموماً المبادلات يمكن تقسيمها إلى نوعين وهما المبادلات العضوية والمبادلات غير العضوية .

أ - المبادلات العضوية (الراتنجات) : organic resins :

تتميز الراتنجات بمقاومتها للأحماض والقواعد ، ويمكن تحضيرها في المختبرات بصفات فيزيائية وكيميائية معلومة ، ولها تطبيقات متعددة وخاصة في مجال فصل المتداخلات قبل التحليل .
يتم تحضير الراتنجات على خطوتين :

أولاً تحضير جسم الراتنج الصلب :

يتم هذا عن طريق بلمرة الأستايرين (90%) وثنائي فينيل البنزين (10% divinyl benzene) والذي يعمل كمثبت هيكلي للحصول على تركيب متشابك cross linking ذي ثلاثة أبعاد لزيادة الصلابة . ويضاف أكسيد البنزويل كعامل مساعد لهذا التفاعل .



ناتج التفاعل أعلاه يضاف إلى محلول صابوني وينتج عن هذا مستحلب (قطرات عضوية في الماء) .
يسخن المستحلب ليتحول بدوره إلى جسم كروي صلب منتجةً بذلك جسم الراتنج الصلب .

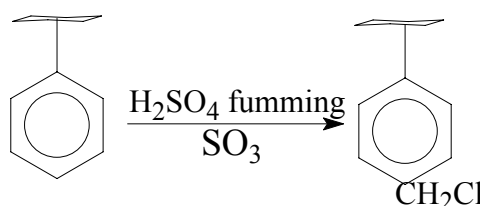
ثانياً :إضافة المجاميع الوظيفية :

يتم الحصول على راتنجات كاتيونية و أنيونية بإضافة مجاميع حمضية أو قاعدية على جسم

الراتنج الصلب على التوالي :

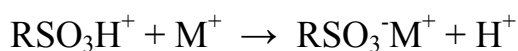
■ مبادل كاتيوني قوي strong cation exchanger :

يتم تحضيره بعملية الكبرته sulphonation وفيها ترتبط مجموعة SO_3H تقريباً في كل نواة عطرية في المادة الراتنجية .



الناتج أعلاه يسمى مبادلاً كاتيونياً قوياً في الشكل الهيدروجيني والقوة تأتي من أن بروتوناتها (H^+) تتأين بنسبة عالية جداً .

ويقوم هذا النوع باستبدال كاتيونات العينة بكاتيوناته



R يمثل حلقة البنزين

ويوجد هذا النوع تحت أسماء تجارية مثل Dowex 50 أو Amberlite IR 120

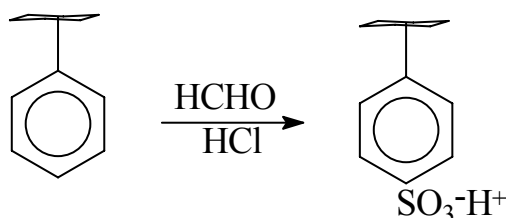
كما يمكن الحصول على مبادلات كاتيونية ضعيفة وذلك بإدخال مجموعة الكربوكسيل

COOH على حلقة البنزين .

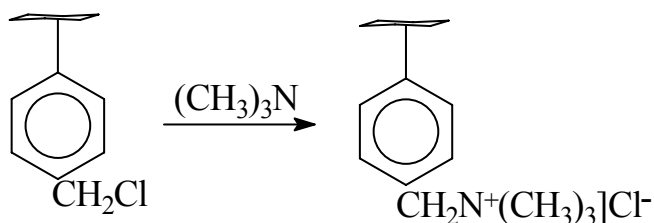
■ مبادل أنيوني قوي strong anion exchanger :

يتم أولاً إدخال كلوريد الميثيل إلى الراتنج وذلك بتفاعله مع حمض الهيدروكلوريك وفورم ألدهيد

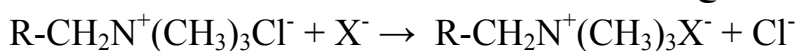
(HCHO) .



ويتبع هذا معالجة الناتج مع أمين ثلاثي $(\text{CH}_3)_3\text{N}$



الناتج أعلاه يسمى مبادلاً آنيونياً في الشكل الكلوريدي . ولأن أيون الكلوريد له حرية الحركة فإنها تستبدل مع آنيونات العينة .



ويوجد هذا المبادل الآنيوني القوي تحت أسماء تجارية مختلفة منها :

Dowex 1 أو Amberlite IRA 400 .

كما يمكن الحصول على مبادلات آنيونية ضعيفة وذلك بمعاملة الراتنج بمجموعة الأمين الثنائي أو الأحادي .

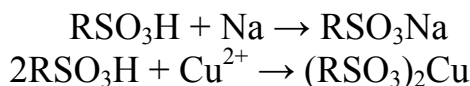
خواص المبادلات الأيونية :

أ. درجة الماء الممتص :

درجة الماء الممتص هي وزن الماء المتضمن في ١ جم من الراتنج . ويلاحظ أن القوة الفيزيائية للراتنج تقل كلما ازداد الماء الممتص . فمثلاً إذا كان وزن الراتنج المنتفخ يساوي ٢,٠ جم وبعد التجفيف في درجة حرارة ١٠٠°C كان وزن الراتنج الجاف ١ جم ، معنى هذا أن ١ جم من الراتنج يحمل واحد جرام من الماء (1.0 g/g) .

ب. السعة الاستبدالية للراتنجات (Total Capacity (TC :

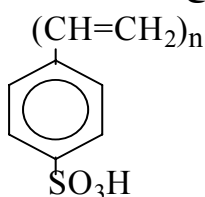
تعرف السعة الاستبدالية لراتنج كاتيوني مثلاً بأنها عدد مليمولات الكاتيون المستبدلة (المأخوذة) بواسطة ١ جرام من الراتنج المجفف .
مثلاً :



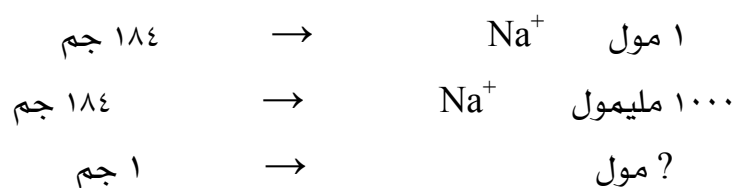
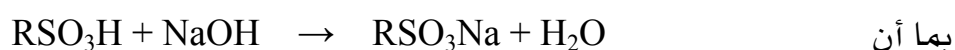
نجد أن السعة الاستبدالية للنحاس Cu^{2+} يساوي نصف السعة الاستبدالية للصوديوم Na^+ وذلك

لأن كل ١ مول من الهيدروجين يستبدل بواسطة ١ مول من الصوديوم بينما كل ٢ مول من الهيدروجين يستبدل بواسطة ١ مول من النحاس .

فإذا أخذنا موقع استبدال واحد من الراتنج مثلاً



وزنه الجزيئي يساوي ١٨٤ جم / مول



$$\text{السعة الاستبدالية T.C} = \frac{1 \times 1000}{184} = 0.54 \text{ مليمول / جم}.$$

هذا يعني أنه عندما يحتل كل مواقع الاستبدال للراتنج بواسطة الصوديوم نجد أن ١ جم من يأخذ (يحمل) ٠,٤ مليمول صوديوم ، وتعتبر هذه القيمة قيمة نظرية ويمكن إيجاد السعة الاستبدالية في المختبر عملياً .

مثال :

تم رج ٠,٥ جم من راتنج كاتيوني في الشكل الهيدروجيني (مجفف) مع ١٠٠ مل من الصوديوم تركيزه ٠,١ مولار وبعد إزاحة الصوديوم من المبادل بواسطة ٢ مولار حمض الهيدروكلوريك وجد أن الـ ١٠٠ مل من الصوديوم المزاح تركيزه ٠,٠٧٥ مولار ، احسب السعة الاستبدالية .

الحل :

$$\begin{array}{rcl} 0.1 \times 100 = 10 \text{ mmole} & \text{عدد مليمولات الصوديوم قبل الاستبدال يساوي} & \\ 0.075 \times 100 = 7.5 \text{ mmole} & \text{عدد مليمولات الصوديوم بعد الاستبدال يساوي} & \\ 10 - 7.5 = 2.5 \text{ mmole} & \text{كمية الصوديوم المأخوذ بواسطة الراتنج يساوي} & \\ 2.5 \div 0.5 = 5 \text{ mmole/g} & \text{السعة الاستبدالية T.C تساوي} & \end{array}$$

ويمكن إجراء أعلاه في المختبر عن طريق :

- أخذ وزن معين من الراتنج ووضعه في دورق مع كمية معلومة التركيز من الأيون (الصوديوم مثلاً) ورجه لفترة زمنية محددة (٢٤ ساعة مثلاً) .
- أو يمرر كمية من الأيون (معلوم التركيز) على المبادل المعبأ في عمود الكروماتوجراف.

فمثلاً في الحالة الأولى يتم أخذ وزن معين من الراتنج (٠,٥ جرام مثلاً) ويرج مع كمية معلومة التركيز من أيون الصوديوم ثم تتم إزاحة أيون الصوديوم المأخوذ بواسطة الراتنج بواسطة ٢ مولار حمض الهيدروكلوريك ولمعرفة كمية الصوديوم المستبدل يتم تقدير الصوديوم كميّاً في المحلول المزاح .

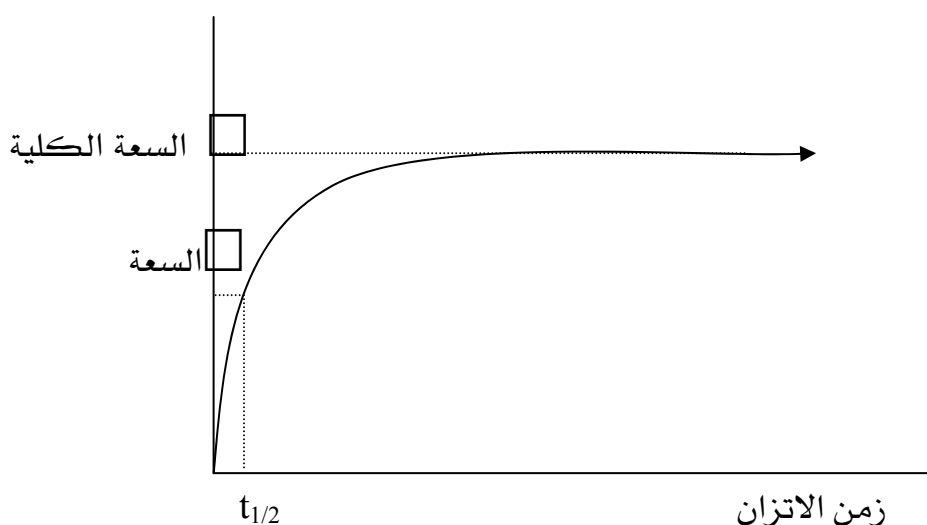
ج. معدل استبدال (أخذ) الأيونات بواسطة الراتنج :

يتم قياس السعة الاستبدالية للراتنج مع محلول الصوديوم مثلاً في أزمنة مختلفة مثلاً ٥ ، ١٠ دقائق ، ساعة ، ساعتان ، ٢٤ ساعة إلخ كما في الجدول رقم (١).

جدول رقم (١) زمن الاتزان والسعة الاستبدالية

السعة الاستبدالية مليمول / جرام	زمن الاتزان
٠,٥	٥ دقائق
٢,٠	ساعة واحدة
....	...
....	٢٤ ساعة
٥,٤	

ثم يتم رسم المنحنى بين السعة وزمن الاتزان كما في الشكل رقم (٦):



شكل رقم (٦) يوضح المنحنى الناتج بين السعة وزمن الاتزان

$t/2$: الزمن اللازم لاحتلال ٥٠ % من الراتنج بواسطة الأيون ويساوي السعة الكلية $\div 2$.
ويعتبر الراتنج جيداً إذا كان $t/2$ يمكن الوصول إليه في أقل من ٥ دقائق .

أمثلة محلولة على خصائص وبعض تطبيقات الراتنجات

(i) راتنج آنيوني منتفخ (به كمية من الماء) في الشكل الكلوريدي تم وزنه في كأس ثم جفف في درجة ١٠٠ م . فإذا كانت الأوزان كالآتي :

وزن الكأس فارغاً = ٢٠,٥٢٥ جرام .

وزن الكأس + المبادل المنتفخ = ٢٠,٨٥٧ جرام .

وزن الكأس + المبادل المجفف = ٢٠,٦٩٠ جرام .

احسب درجة الماء الممتص بالجرام ونسبته في الراتنج ؟

(ii) أخذ من الراتنج الآنيوني المنتفخ أعلاه ٥,٠ جم في عمود وتم إمرار ١٠٠ مل من كبريتات الصوديوم خلاله لاستبدال Cl^- بـ SO_4^{2-} .

المحلول المزاح من العمود تم تخفيفه إلى ٢٥٠ مل . ثم أخذ ٢٥ مل منه وتمت معايرته بنترات الفضة (٠,١ مولار) فإذا كان الحجم عند نقطة التكافؤ يساوي ١٣,٥ مل ، احسب السعة الاستبدالية (عدد مليمولات Cl^- لكل ١ جم راتنج مجفف) ؟ .

الحل :

• أولاً نحسب كمية الماء الممتص كالآتي :

وزن الراتنج الجاف يساوي $20.165 \text{ g} = 20.525 - 20.690$.

وزن الماء المفقود عند التجفيف يساوي $0.167 \text{ g} = 20.857 - 20.690$.

إذا درجة الماء الممتص يساوي $1.01 \text{ g} = 0.167 \div 0.165$.

نسبة الماء $X = 100 \times \frac{0.167}{0.165 + 0.167} = 50.3\%$ في كل ١ جم .

وعليه يكون نسبة الراتنج المجفف تساوي $49.7\% = 100 - 50.3$.

بما أن نسبة الراتنج الجاف ٤٩,٧% إذا كمية الراتنج الجاف في ٥ جم من الراتنج المنتفخ تساوي

$$2.485 \text{ g} = (100 \div 49.7) \times 5 \text{ g}$$

• ثانياً السعة الاستبدالية :

تفاعل المعايرة $AgNO_3 + Cl^- \rightarrow AgCl$ نسبة التفاعل ١ : ١

∴ عدد مولات Ag^+ = عدد مولات Cl^- تساوي 1.35 mole $13.5 \times 0.1 = 1.35 \text{ mole}$ مول

يما أن عدد مولات Cl^- في ٢٥ مل = ١,٣٥ مول .

∴ عدد مولات Cl^- في ٢٥٠ مل تساوي 13.5 mole $(25 \div 250) \times 1.35 = 13.5 \text{ mole}$

∴ السعة الاستبدالية (عدد الممولات لكل اجم) تساوي

$$2,485 \div 13,5 = 5.4 \text{ mmole } Cl^- / g$$

[٢] تم ذوبان ٥ جم من مادة كبريتات الماغنسيوم المائية $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (وزنه الجزيئي ٢٤٦,٥ جم) في دورق

قياسي سعة ٢٥٠ مل وأكمل الحجم بالماء المقطر حتى العلامة ٢٥٠ مل من هذا المحلول تم إمراره على

مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني . المحلول المزاح (في شكل حمض الكبريت) تمت معايرته مع

هيدروكسيد الصوديوم (٠,١ مولار) فإذا كان الحجم عند نقطة التكافؤ يساوي ٤٠ مل . احسب النسبة

المئوية لنقاوة كبريتات الماغنسيوم ؟

الحل :

نحسب أولاً عدد مليمولات كبريتات الماغنسيوم قبل إمراره في العمود وهذا يمكن حسابه كالاتي :

عدد المولات في ٢٥٠ مل تساوي 0.0203 mole $246,5 \div 5 = 0.0203 \text{ mole}$ مول

عدد المليمولات تساوي 20.3 mmole $0.0203 \times 1000 = 20.3 \text{ mmole}$

∴ عدد المليمولات في ٢٥ مل تساوي 2.03 mmole $(250 \div 25) \times 20,23 = 2.03 \text{ mmole}$

عدد المليمولات بعد الإزاحة : المحلول المزاح هو H_2SO_4 وهذا يكافئ كبريتات الماغنسيوم المائية .

∴ لحساب عدد المليمولات يجب كتابة معادلة المعايرة :



عدد مليمولات $H_2SO_4 \div$ عدد مليمولات $NaOH = 1/2$.

↔ عدد مليمولات $H_2SO_4 =$ عدد مليمولات $NaOH/2$.

$$40 \times 0.1/2 = 2.0 \text{ mmole}$$

∴ النسبة المئوية للنقاوة (% Purity) تساوي 98.5% $2.03/2 \times 100 = 98.5\%$

[٣] تم رج ٢ جم من الراتنج مع ١٠٠ مل من ١ مولار كبريتات الصوديوم في أزمنة مختلفة وبعد الترشيح ، تم

تقدير الكبريتات المزاح من العمود ومن ثم السعة الاستبدالية لكل حالة وكانت النتائج كالاتي

السعة الاستبدالية لمليمول SO_4^- / جم	زمن الاتزان
٠,٣١	دقيقة
٠,٧٥	دقيقتان
١,٣٣	٤ دقائق
١,٨٤	٨ دقائق
٢,٢٥	٢٠ دقيقة
٢,٧	٢٤ ساعة

احسب $t_{1/2}$ (الزمن اللازم لاحتلال ٥٠ % من الراتنج بواسطة الكبريتات) وهل يعتبر هذا الراتنج ذا نوعية جيدة .

$$t_{1/2} = \text{السعة الكلية} \div 2 \text{ تساوي}$$

$$2,7 \div 2 = 1.33 \text{ mmole/g}$$

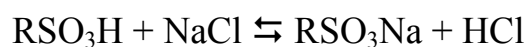
من الجدول نجد أن هذا يعادل ٤ دقائق ، ويعتبر هذا الراتنج جيداً لأن $t_{1/2}$ أقل من ٥ دقائق كما ذكر ذلك سابقاً .

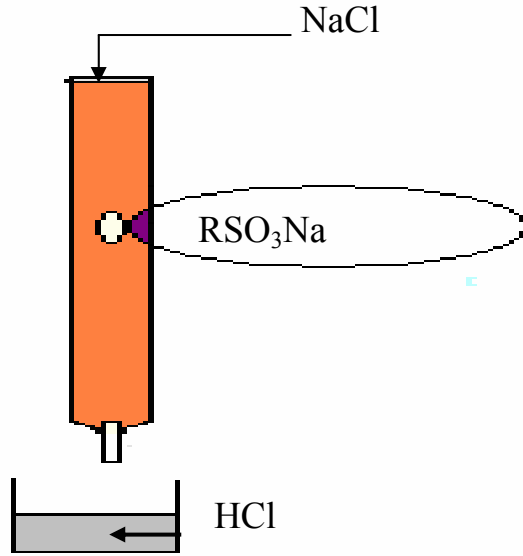
تطبيقات التبادل الأيوني

١ . تقدير تركيز الأملاح البسيطة :

- محلول كلوريد الصوديوم NaCl .

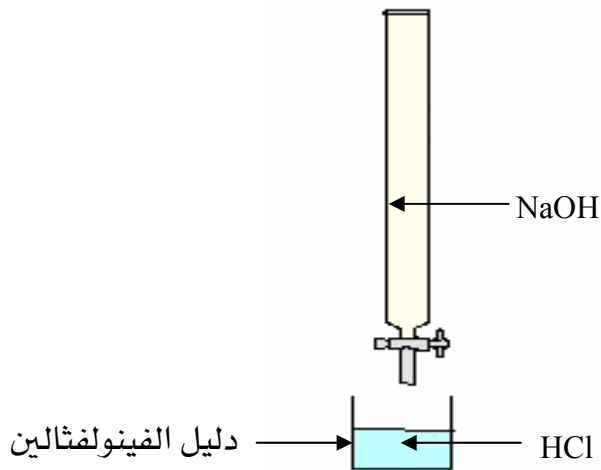
يمرر محلول كلوريد الصوديوم على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني كما في الشكل رقم (٧)





شكل رقم (٧) يوضح كيفية تقدير الأملاح البسيطة

الكمية المزاحة على هيئة حمض الهيدروكلوريك يعادل كمية الصوديوم المأخوذ بواسطة الراتنج وبمعايرة HCl (لتحديد تركيزه) بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم كما في الشكل رقم (٨)



شكل رقم (٨) يوضح معايرة HCl

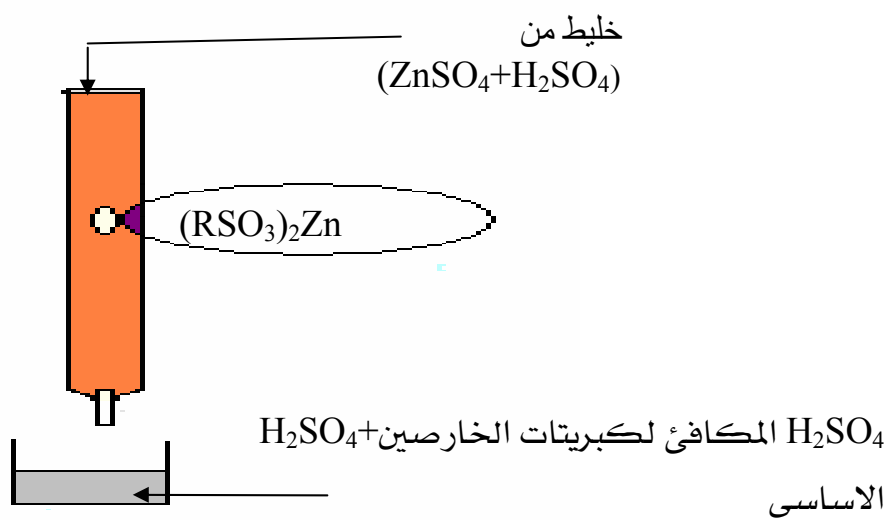
نجد أن عدد مولات HCl يعادل عدد مولات كلوريد الصوديوم .

• تقدير تركيز حمض الكبريت (H_2SO_4) وكبريتات النحاس ($CuSO_4$) في خليط واحد :

- يعاير الخليط أولاً بواسطة محلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم وذلك لتحديد تركيز حمض الكبريت الأساسي ، علماً بأن كبريتات النحاس لا تتفاعل في هذه الخطوة .

- تمرر كمية معلومة أخرى من الخليط خلال مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني

كما في الشكل رقم (٩)



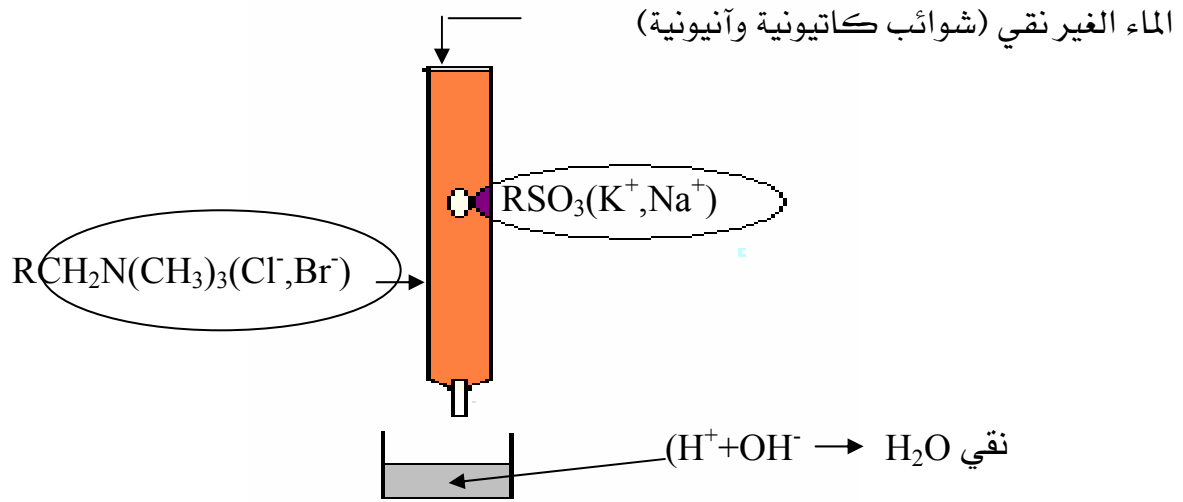
شكل رقم (٩) يوضح كيفية تقدير الخليط

- يعاير حمض الكبريت الكلي (الأساسي + المكافئ لكبريتات النحاس المزاح) بواسطة هيدروكسيد الصوديوم القياسي .
- الفرق بين المعايرتين يعادل تركيز كبريتات النحاس .

٢. تنقية الماء من الشوائب الكاتيونية والأيونية :

يمرر الماء غير النقي خلال عمود يحتوي على مخلوط من مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني

(H^+) ومبادل أنيوني في الشكل الهيدروكسيلي (OH^-) كما في الشكل رقم (١٠).

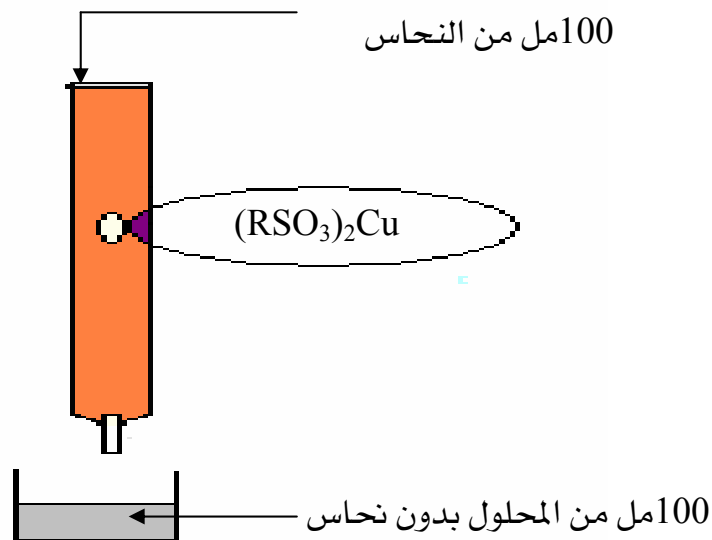


شكل رقم (١٠) يوضح كيفية تنقية المياه

المحصلة النهائية ماء نقي خال من الأيونات deionised water .

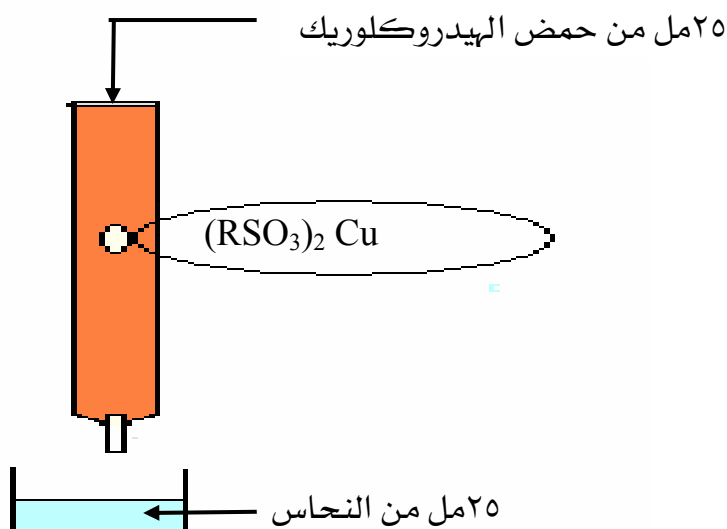
٣. زيادة تركيز المحاليل المخففة قبل التحليل : Preconcentration of very dilute solutions

٠,١ جزء في المليون (ppm) من النحاس يعتبر محلولاً مخففاً (منخفض التركيز) يصعب تقديره بطرق التحليل المختلفة ، لذا يمرر ١٠٠ مل من هذا المحلول خلال عمود يحتوي على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني (RSO_3H) (هذه الخطوة لجمع النحاس في العمود) . كما في الشكل رقم (١١).



شكل رقم (١١) يوضح خطوة جمع النحاس

ثم يزاح النحاس من العمود بواسطة ٢٥ مل حمض الهيدروكلوريك (١ مولار) كما في الشكل رقم (١٢).



شكل رقم (١٢) يوضح خطوة إزاحة النحاس

وعليه يكون تركيز النحاس المزاح في ٢٥ مل من المحلول ٠,٤ جزء في المليون (ppm) أي زاد تركيز النحاس المخفف إلى أربعة أضعافه لذا يسهل قياسه بواسطة الأجهزة المختلفة .

(ii) فصل وتنقية اليورانيوم من خاماته :

- يعالج خام اليورانيوم بواسطة حمض الكبريت (٠,١ - ٠,٥ مولار)

$$\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$$
- يمرر المركب المعقد (سالب الشحنة) لليورانيوم مع الفلزات الأخرى (تحمل شحنة موجبة) خلال مبادل أنيوني شكل SO_4^{2-} فيتم استبقاء معقد اليورانيوم داخل العمود بينما الفلزات الأخرى تنزل أسفل العمود .
- يزاح معقد اليورانيوم من العمود بواسطة حمض الهيدروكلوريك في شكل UO_2Cl_2 .
- يضبط الرقم الهيدروجيني إلى $\text{pH} = 7$ بواسطة الأمونيوم .
- يسخن الراسب المتكون في الخطوة أعلاه ليعطي يورانيوم نقي على هيئة U_3O_8 ذات لون أصفر ويسمى الكيك الأصفر yellow cake .

[٤] فصل المتداخلات قبل التحليل Removal of Interferences :

يشترط في هذا التطبيق أن يكون الأيون المتداخل مختلفاً في شحنته عن الأيون المراد تحليله .
فمثلاً عند تقدير الكالسيوم في وجود الفوسفات PO_4^{3-} بواسطة التحليل الحجمي نجد أن الفوسفات يتداخل في تحليل الكالسيوم ويؤثر سلباً على نتيجة التحليل وذلك لأن معايرة الكالسيوم مع الأداة EDTA تتم في وسط قاعدي $pH=10$. عند pH أعلى من 7.0 يتكون لدينا راسباً من فوسفات الكالسيوم $Ca_3(PO_4)_2$ مما يؤثر سلباً على حجم المعايرة ، لذا لابد من إزاحة الفوسفات قبل التحليل ويتم ذلك بإمرار المحلول خلال مبادل أيوني في الشكل الكلوريدي $RCH_2N^+(CH_3)_3Cl$ فيتم استبقاء الفوسفات داخل العمود وينزل الكالسيوم إلى أسفل العمود .

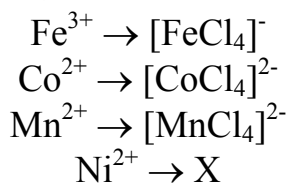
يجمع الكالسيوم المزاح ويضاف إليه المحلول المنظم $pH=10$ وتتم المعايرة مع EDTA .

[٥] فصل الأيونات بالمبادل الأيوني (كروماتوجرافيا الأيونات) Ion Chromatography (I.C)

يأتي هذا التطبيق ضمن الطرق الكروماتوجرافية (الوحدة الثالثة). تستخدم حالياً أجهزة حديثة خاصة بهذا التطبيق تعمل بأعمدة مبادلات أيونية ، ويكون الطور المتحرك فيها سائلاً. هنالك تطبيقات عديدة نذكر منها فصل وتقدير الفلزات في خليط واحد :

أغلب الفلزات يمكن فصلها على مبادلات أيونية من وسط حمض الهيدروكلوريك وذلك بسبب تكون معقدات سالبة الشحنة مع حمض HCl . كل عنصر يتم استبداله في مدى محدد من الرقم الهيدروجيني (تركيز الحمض)، وهذا يمثل الأساس النظري لهذه الطريقة.

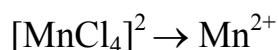
فمثلاً خليط يحتوي على Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} في وسط حمض الهيدروكلوريك المركز. نجد أن العناصر Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} تكون معقدات سالبة الشحنة مع HCl ماعدا Ni^{2+} .



عند إمرار الخليط في مبادل في الشكل الكلوريدي Cl^- ، نجد أن المعقدات السالبة لكل من Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} تستبقى (تتأخر) داخل العمود بينما يزاح النيكل Ni إلى أسفل العمود مباشرة.

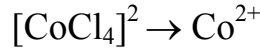
لفصل العناصر الثلاثة المستبقية داخل العمود نتبع الآتي :

• اغسل العمود بواسطة 6 مولار HCl في هذا التركيز يتفكك $[MnCl_4]^{2-}$



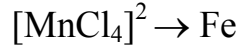
لذا يزاح من العمود ويجمع في كأس آخر.

- اغسل العمود بواسطة 4 مولار HCl في هذا التركيز يتفكك $[\text{CoCl}_4]^{2-}$



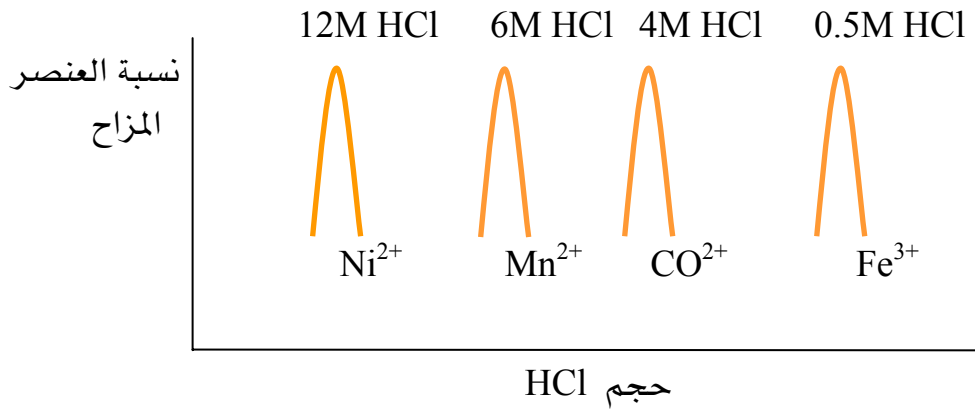
لذا يزاح من العمود ويجمع في كأس آخر.

- أخيراً اغسل العمود بواسطة 0.5 مولار HCl ليتفكك $[\text{FeCl}_4]^-$



لذا يزاح من العمود ويجمع في كأس آخر. وعند رسم العلاقة بين النسبة المئوية للعنصر المزاح مع

حجم HCl المزيج كما في الشكل رقم (١٣) نجد الآتي :



شكل رقم (١٣) يوضح العناصر المزاحه مقابل حجم HCl

ب - المبادلات غير العضوية :

- تم استخدام الرمل في العصور القديمة (قبل الميلاد) لتنقية المياه من الشوائب .
- في العام ١٨٤٠م قام العالمان Way و Thompson باستخلاص عناصر التربة بواسطة كلوريد الأمونيوم .
- في العام ١٩٠٠م استطاع العالم Gans من تحضير سليكات الألومنيوم وتم استخدامه في إزالة عسرة الماء .
- هنالك العديد من المبادلات غير العضوية التي توجد في الطبيعة والتي يمكن تحضيرها في المختبرات للأغراض المختلفة ومن هذه المواد :
 - أكاسيد الأنتموني والألومنيوم .
 - فوسفات الزركونيوم .
- ويستخدم هذا الأخير في مجالات مختلفة منها :
- تنقية نواتج الانشطار النووي داخل المفاعلات النووية. Cs^{137} .
- إزالة وتنظيف النفايات الإشعاعية مثل إزالة Cs^{137} .

- تطبيقات تحليلية .
- الغسيل الكلوي

الجدول رقم (٢) يبين مقارنة عامة بين المبادلات العضوية (راتنجات) وغير العضوية :

الجدول رقم (٢) يوضح أوجه المقارنه

مبادل غير عضوي	مبادل عضوي (راتنج)	مجال المقارنة
جيد	وسط	الانتقائية
حتى 1000°C	حوالي 200°C	الثبات تجاه درجات الحرارة
منخفضة	عالية	مقاومة الأحماض
منخفضة	عالية	التكلفة

إمتحان ذاتي رقم (١)

١. لفصل الكالسيوم عن الفوسفات باستخدام مبادل أيوني نجد أن الكالسيوم ينزل أسفل العمود دون استبقاء . علل ! .
٢. عرف الآتي :
 - المثبت الهيكلي مع إعطاء مثال .
٣. وضح كيف يمكن تقدير حمض الهيدروكلوريك الحر HCl في محلول الألومنيوم يحتوي على كلوريد الألومنيوم باستخدام مبادل عضوي .
٤. عنصر التيتانيوم Ti^{4+} الكاتيوني يكون مركباً معقداً مع الفلوريد F^- في شكل TiF_6^{2-} النحاس عنصر كاتيوني لا يكون مركباً معقداً مع الفلوريد . وضح كيف يمكن فصل العنصرين عن بعضهما باستخدام عمود يحتوي على مبادل كاتيوني أو أيوني .
٥. تم ذوبان ٢ جم من عينة تحتوي على نترات الصوديوم ومواد عضوية مختلفة في 100 مل من الماء . 10 مل من هذا الخليط تم إمراره على مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني ، المحلول المزاح من العمود تم معايرته بواسطة هيدروكسيد الصوديوم (0.111 مولار) فإذا كان حجم NaOH عند نقطة التكافؤ يساوي 15 مل احسب النسبة المئوية لنترات الصوديوم في العينة .
٦. اكتب عن كيفية تنقية الماء من الشوائب الكاتيونية والأيونية.
٧. عند فصل اليورانيوم من خاماته يتم استبقاء اليورانيوم داخل المبادل الأيوني بينما تمر الفلزات الأخرى خارج العمود دون استبقاء. علل ! .
٨. فلزات عديدة منها الحديد III تستبقى داخل مبادل أيوني عند فصله بكمروماتوجرافيا الأيونات باستخدام مبادل أيوني. علل !

امتحان ذاتي رقم (٢)

أكمل ما يلي

١. التبادل الأيوني يتم فيه تبادل عكسي بين و
٢. المبادلات يمكن تقسيمها إلى نوعين هما و
٣. من مميزات الزيولايت والمبادلات غير العضوية الأخرى أنها ولكنها
٤. يتم تحضير الراتنجات بلمرة و في وجود كعامل مساعد.
٥. يتم تحضير المبادل الكاتيوني القوي بعملية وفيها ترتبط مجموعة S_3OH تقريباً في كل نواة عطرية في المادة الراتنجية.
٦. درجة الماء الممتص هي:
٧. $t^{1/2}$ يمكن تعريفه بأنه:
٨. عند فصل المتداخلات قبل التحليل يشترط أن يكون الأيون المتداخل

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. لأن الكالسيوم يحمل شحنة موجبة لذا لا يتم استبقائه داخل المبادل الأيوني (يحمل شحنة سالبة).
٢. هي المادة التي تضاف عند تحضير الراتنجات وذلك للحصول على تركيب متشابه ذي ثلاثة أبعاد لزيادة الصلابة ومثال ذلك ثنائي فينيل البنزين.
٣. يتم تقدير الألمنيوم باستخدام إداة E.D.T.A ثم يمرر محلول آخر من الخليط خلال مبادل كاتيوني فيتم استبقاء الألمنيوم ويمر الحمض خلال الخليط خلال المبادل ويتم جمعه ومعايرته بمحلول هيدروكسيد الصوديوم القياسي.
٤. يتم إمرار الخليط على مبادل آنيوني فيتم استبقاء TiF_6^{2-} لأنه يحمل شحنة سالبة بينما يمر الكالسيوم (يحمل شحنة موجبة) الى خارج العمود ويتم جمعه في وعاء آخر.
٥. عند إمرار نترات الصوديوم على المبادل الكاتيوني في الشكل الهيدروجيني نجد أن كمية مكافئة للصوديوم من أيونات الهيدروجين يزاح من العمود وبمعايرة أيونات الهيدروجين مع هيدروكسيد الصوديوم نجد أن

عدد مولات NaOH = عدد مولات H^+ = عدد مولات نترات الصوديوم.	
عدد مولات NaOH في ١٠ مل تساوي	$15 \times 0.111 = 1.665$
عدد مولات في ١٠٠ مل تساوي	$100 / 10 \times 1.665 = 16.65$
عدد مولات نترات الصوديوم	16.65
تركيز نترات الصوديوم بالملجم / لتر تساوي	$85 \times 16.65 = 144.5$
تركيز نترات الصوديوم بالجرام تساوي	$144.5 / 1000 = 1.415 \text{ g}$
النسبة المئوية لنترات الصوديوم تساوي	$1.415 / 2 \times 100 = 70.8\%$

٦. يمرر الماء غير النقي خلال عمود يحتوي على مخلوط من مبادل كاتيوني في الشكل الهيدروجيني H^+ ومبادل أنيوني في الشكل الهيدروكسيلي OH^- وتكون المحصلة النهائية ماء خالياً من الأيونات.

٧. لأن اليورانيوم عند معالجته بواسطة حمض الكبريت ($0.1-0.5\text{ M}$) يكون مركباً معقداً سالب الشحنة مع اليورانيوم فقط ، أما الفلزات الأخرى فتبقى بشحنتها الموجبة . لذا يتم استبقاء معقد اليورانيوم السالب داخل المبادل الأنوني.

٨. لأن أيونات الفلزات تعالج بحمض الهيدروكلوريك المركز فتنحول نتيجة ذلك إلى أيونات سالبة الشحنة فيتم استبقاؤها داخل المبادل الأنوني.

إجابة الامتحان ذاتي رقم (٢)

- ١ - التبادل الأيوني يتم فيه تبادل عكسي للأيونات بين محلول مائي ومادة منفذة صلبة.
- ٢ - المبادلات يمكن تقسيمها الى نوعين وهما العضوية وغير العضوية.
- ٣ - من مميزات الزيولايت والمبادلات غير العضوية الأخرى أنها تتحمل درجات حرارة عالية ولكنها غير ثابتة وتتأثر بالأحماض والقواعد.
- ٤ - يتم تحضير الراتنجات بلمرة الأستايرين وثنائي فينيل البنزين في وجود أكسيد البنزول كعامل مساعد.
- ٥ - يتم تحضير المبادل الكاتيوني القوي بعملية الكبرته وفيها ترتبط مجموعة SO_3H تقريباً في كل نواة عطرية في المادة الراتنجية.
- ٦ - درجة الماء الممتص هي وزن الماء المتضمن في 1.0 جم من الراتنج.
- ٧ - يمكن تعريفه بأنه الزمن اللازم لاحتلال 50% من الراتنج بواسطة الأيون ويساوي السعة الكلية $\div 2$.
- ٨ - عند فصل المتداخلات قبل التحليل يشترط في الأيون المتداخل أن يكون مختلفاً في شحنته عن الأيون المراد تحليله.



المملكة العربية السعودية
المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني
الإدارة العامة لتصميم وتطوير المناهج

طرق الفصل الكيميائي

الكروماتوجرافيا

الكروماتوجرافيا

٢

الجدارة :

معرفة الأسس النظرية والتطبيقات المختلفة الخاصة بالطرق الكروماتوجرافية.

الأهداف :

عندما تكمل هذه الوحدة يكون لك القدرة على :

١. التمييز بين طرق الكروماتوجرافيا المختلفة.
٢. تحديد المزايا والعيوب لكل طريقة.
٣. تحديد الطريقة المناسبة لإجراء فصل وتحليل عينة ما.
٤. تصميم وتحديد الظروف المناسبة لفصل خليط من المواد.

مستوى الأداء المطلوب :

أن يصل المتدرب الى اتقان هذه الجدارة بنسبة ٩٥ % .

الوقت المتوقع :

١٦ ساعة.

الوسائل المساعدة :

- عارض ضوئي.
- عارض بيانات.
- حاسب آلي.
- سبورة.
- قلم سبورة.

متطلبات الجدارة :

اجتياز الوحدة الثانية.

الفصل الأول

مدخل إلى الطرق الكروماتوجرافية

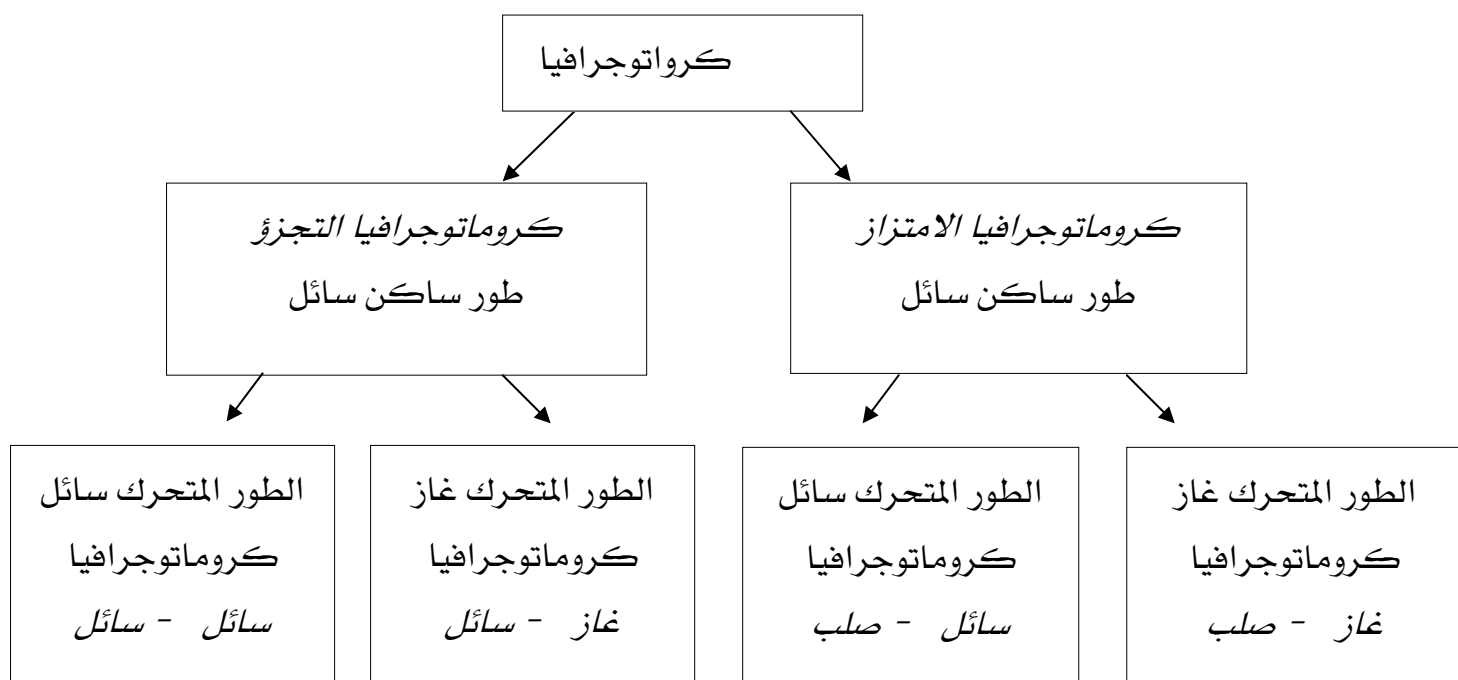
مقدمة :

في العام ١٩٠٦م تمكن العالم الروسي تسوت من اكتشاف الطرق الكروماتوجرافية عندما قام بفصل عصارة ورق النبات على عمود معبأ بمادة كربونات الكالسيوم ، حيث مرر على هذا العمود محلولاً من الإيثر البترولي ولاحظ أن المواد قد انفصلت إلى طبقات لونية مختلفة. وقد أطلق هذا العالم اسم كروماتوجرافيا على هذا النوع من طرق الفصل. ويتركب هذا الاسم من عبارات يونانية تعني لون colour ويكتب to write. وفي بداية عام ١٩٤٠م تمكن العالم مارتن من وضع أسس نظرية كروماتوجرافيا السائل و كروماتوجرافيا الغاز وحصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام ١٩٥٢م الكروماتوجرافيا يمكن تشبيهه بالتقطير التجزيئي والذي يعتمد على التحرك النسبي لطورين ولكن في الكروماتوجرافيا نجد أن أحد الطورين يكون ساكناً stationary phase وهذا إما أن يكون سائلاً أو صلباً ، في حالة السائل يكون مثبتاً على حبيبات صلبة مثل الزجاج. والطور الثاني يكون متحركاً mobile phase وهذا إما أن يكون سائلاً أو غازاً.

وقد استمرت تسمية الكروماتوجرافيا الى يومنا هذا بالرغم من أن أغلب استخداماتها ليست للمواد الملونة. عموماً يمكن القول أن الطرق الكروماتوجرافية تتضمن توزيع المادة المراد فصلها بين طورين أحدهما ثابت والآخر متحرك.

تصنيف الطرق الكروماتوجرافية :

يمكن تصنيف الطرق الكروماتوجرافية مبدئياً على حسب طبيعة الطور الساكن ثم على حسب طبيعة الطور المتحرك كما يلي :



■ كروماتوجرافيا غاز - سائل :

○ كروماتوجرافيا الغاز - السائل Gas Liquid Chromatography (G.L.C)

■ كروماتوجرافيا سائل - سائل :

○ كروماتوجرافيا التجزؤ الكلاسيكي في الأعمدة.

○ كروماتوجرافيا السائل ذو الكفاءة العالية. H.P.L.C

○ كروماتوجرافيا الورقة.

■ كروماتوجرافيا غاز - صلب :

○ كروماتوجرافيا الغاز - الصلب Gas Solid Chromatography (G.S.C)

■ كروماتوجرافيا سائل - صلب :

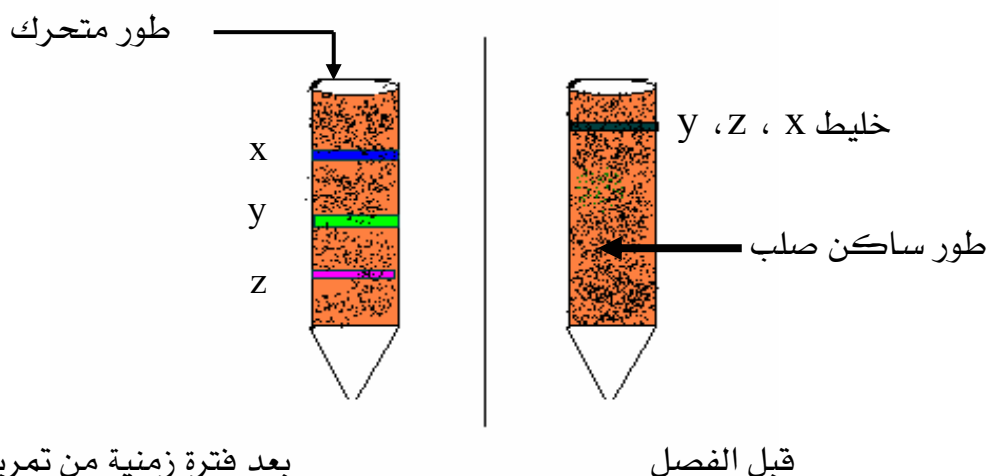
○ كروماتوجرافيا الامتزاز الكلاسيكي في الأعمدة.

○ كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة.

○ كروماتوجرافيا التبادل الأيوني.

كروماتوجرافيا الامتزاز (طور ساكن - صلب):

لفصل مكونات العمود يمكن استخدام العمود الموضح في الشكل رقم (١٤).



شكل رقم (١٤) يوضح الفصل بواسطة كروماتوجرافيا الامتزاز

يعبأ العمود بطور ساكن صلب مثل الألومينا ، وعند وضع الخليط في قمة العمود ويسمح للطور المتحرك بالسريان خلاله يتحرك معه مكونات الخليط.

معدل التحرك لأحد مكونات الخليط يعتمد على مدى الإعاقة بواسطة الامتزاز (الالتصاق) فوق سطح الطور الساكن الصلب ، بحيث أن المادة التي تتميز بقوة (X مثلاً) تمكث (تتأخر) مدة أطول داخل العمود بينما المادة ذات الامتزاز الأقل تخرج في وقت مبكر (Z مثلاً) وهكذا يتم فصل المواد عن بعضها. إذاً العامل الرئيسي لإتمام الفصل في كروماتوجرافيا الامتزاز هو الفرق بين قوى الامتزاز للمواد. هذه القوى قد تكون قوى فاندرفالز كما في حالة استعمال الألومينا كطور ساكن أو قوى إلكتروستاتيكية كما في حالة كروماتوجرافيا التبادل الأيوني.

كروماتوجرافيا التجزؤ (طور ساكن - سائل) :

الفرق الوحيد بين هذا و كروماتوجرافيا الامتزاز هو طبيعة الطور الساكن. هنا يستخدم طور ساكن سائل مطلي أو مرتبط كيميائياً مع مادة مساندة مثل حبيبات الزجاج. معدل التحرك يعتمد على الذوبانية للمادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل. المادة التي تذوب بشكل أكبر تتأخر بينما المادة التي لها ذوبانية أقل تخرج من العمود في وقت مبكر. إذاً الفصل يتم على أساس الاختلاف في معامل التجزؤ للمادة المراد فصلها بين طور سائل متحرك و طور سائل ساكن.

مزايا الطرق الكروماتوجرافية عامة على طرق الفصل الأخرى :

يمكن إنجاز الفصل بالطرق الكروماتوجرافية بكفاءة عالية حينما تفشل طرق الفصل الأخرى في فصل المواد المعقدة. وسبب ذلك أن أي فرق في قوى التجزؤ أو الامتزاز يتضاعف كثيراً عند مرور العينة داخل النظام الكروماتوجرافي. وكلما كانت المضاعفة عالية كانت قوى الفصل عالية. لا تسبب الطرق الكروماتوجرافية في تفكك المواد المراد فصلها بمعنى أن المادة بعد فصلها يمكن الحصول عليها في حالتها الأصلية.

استخدام كميات قليلة جداً لإنجاز الفصل (عدة مايكروليترات).
التكلفة المنخفضة وبخاصة في حالة كروماتوجرافيا الورقة والطبقة الرقيقة.

اختيار الطريقة المناسبة لفصل مادة ما :

حتى لو كانت الطريقة التي سوف تستخدم منطقية (مثال فصل الغازات بكروماتوجرافيا الغاز)، يجب أن يكون اختيار الطريقة المناسبة تجريبية. الجدول رقم (٣) يوضح قائمة إرشادية تقريبية.

جدول رقم (٣) يوضح قائمة إرشادية تقريبية لاختيار الطريقة

م	طبيعة المواد المراد فصلها	الطريقة المناسبة
١	مواد متشابهة في الخواص الكيميائية	كروماتوجرافيا التجزؤ
٢	مواد مختلفة في الخواص الكيميائية	كروماتوجرافيا الامتزاز
٣	مواد متطايرة	كروماتوجرافيا الغاز
٤	مواد غير متطايرة	كروماتوجرافيا السائل ذو الكفاءة العالية
٥	مواد متآينة وغير عضوية	كروماتوجرافيا التبادل الأيوني أو الكروماتوجرافيا المستوية
٦	فصل المواد المتآينة من غير المتآينة	كروماتوجرافيا التبادل الأيوني
٧	المواد البيولوجية والمركبات ذات الأوزان الجزيئية العالية	كروماتوجرافيا الترشيح بالجل

ملاحظة :

شاهدنا من خلال ما ذكر أن الطرق الكروماتوجرافية يمكن تصنيفها على حسب الطور الساكن أو المتحرك ولكن عموماً يمكن تقسيم الطرق الكروماتوجرافية اعتماداً على تشابه التقنية. في هذه الوحدة سوف نقوم بدراسة الطرق الكروماتوجرافية تبعا للتصنيف التالي :

- الكروماتوجرافيا المستوية.
- كروماتوجرافيا الغاز على الأعمدة.
- كروماتوجرافيا السائل على الأعمدة.

الفصل الثاني

الكروماتوجرافيا المستوية Plane Chromatography

مقدمة :

يتحرك الطور المتحرك في هذا النوع على سطح مستو بدلاً من العمود ، هذه الطرق تستخدم غالباً للتحليل النوعي وهناك نوعان وهما :

■ كروماتوجرافيا الورقة :

الطور الساكن يكون عادة من الماء المحيط بالسليولوز.

■ كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة :

الطور الساكن يكون عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز ناعمة مطلية ومثبتة على قطعة من الزجاج أو الألومنيوم أو شريحة بلاستيكية.

معدل التحرك لمكونات الخليط يعتمد على التجزؤ (في حالة كروماتوجرافيا الورقة) أو على الامتزاز (في حالة كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة).

في هذه الطرق تتوقف عملية التظهير قبل وصول المواد المراد فصلها والطور المتحرك إلى الحافة العلوية للسطح المستوي المستخدم.

يستخدم مصطلح R_f معامل الإعاقة retardation factor كوسيلة مهمة للتحليل النوعي qualitative analysis .

المسافة التي تتحركها المادة المراد فصلها من نقطة البداية

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي يتحركها الطور المتحرك من نقطة البداية}}{\text{المسافة التي تتحركها المادة المراد فصلها من نقطة البداية}}$$

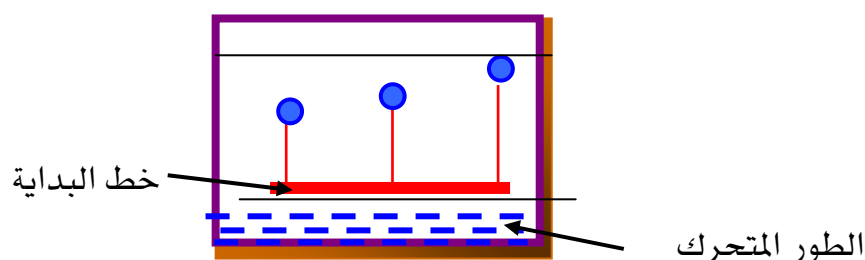
المسافة التي يتحركها الطور المتحرك من نقطة البداية

كروماتوجرافيا الورقة Paper Chromatography

في هذا النوع يعمل الورق كسائد (دعامة) للطور الساكن السائل (الماء) الموجود في مادة السليلوز. وبما أن الطور الساكن سائل يكون كروماتوجرافيا الورقة أحد أنواع كروماتوجرافيا التجزؤ. عند وضع بقعة محلولة العينة (المادة المراد فصلها) على حافة هذه الورقة (على بعد ٢ سم) وبعد جفاف العينة والسماح للطور المتحرك بالانتقال من خلال الورقة بخاصية الجاذبية الشعرية ماراً بالعينة ، فإن العينة توزع نفسها بين الطورين اعتماداً على معامل التجزؤ وعلى هذا يتم الفصل. يُغطي حوض التحليل للتأكد من ثباتية درجة حرارة الطور المتحرك وبالتالي حالة الاتزان. ويتم الفصل للعينات بعدة تقنيات نذكر منها :

١. التقنية الصاعدة : (يمكن تطبيقها لكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة أيضاً)

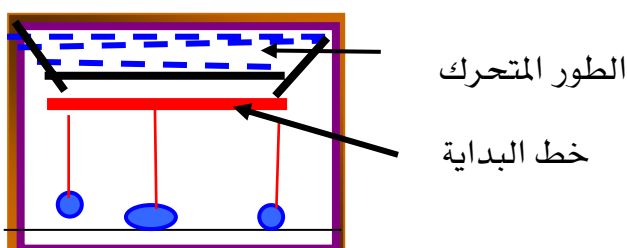
في هذه التقنية يُوضع الطور المتحرك في قاع حوض التحليل ويتحرك إلى أعلى الورقة بخاصية الجاذبية الشعرية. كما في الشكل رقم (١٥).



شكل رقم (١٥) يوضح التقنية الصاعدة

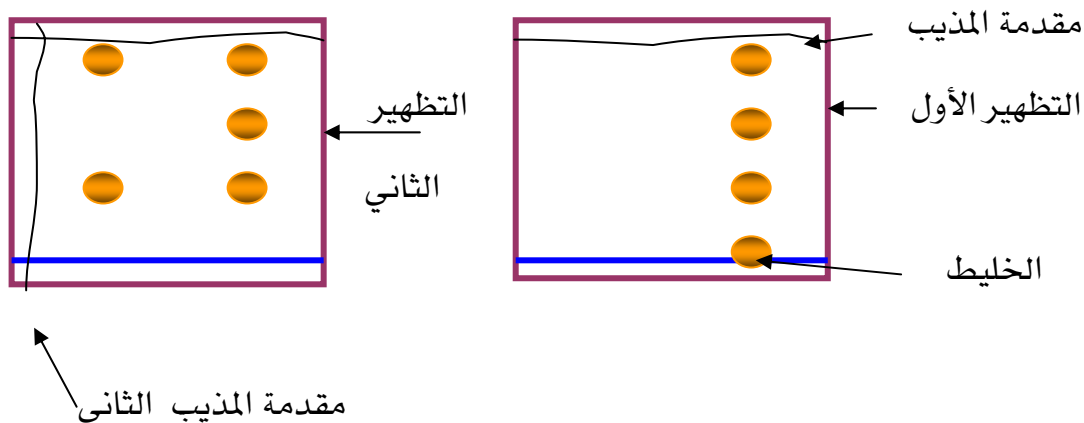
٢. التقنية النازلة : (تطبق في كروماتوجرافيا الورقة فقط)

يُوضع الطور المتحرك في حوض خاص في قمة حوض التحليل الأساسي. ويتحرك إلى أسفل الورقة بفعل الجاذبية كما في الشكل رقم (١٦).



شكل رقم (١٦) يوضح التقنية النازلة

٣. كروماتوجرافيا الورقة باتجاهين : (يمكن تطبيقه على الطبقة الرقيقة أيضاً)
تستخدم هذه الطريقة عندما يكون الفصل جزئياً باستخدام التقنيات المذكورة أعلاه وخاصة عندما يكون الخليط المراد فصله معقداً.
يُوضع الخليط عند أحد أركان الورقة ويُوضع في مذيب A مثلاً. تجفف الورقة وتدار ٩٠ درجة ليوضع طرفها القريب من مكونات الخليط في مذيب (طور متحرك) B مثلاً كما في الشكل رقم (١٧).
التظهير الأول تم فيه فصل الخليط إلى مجموعات أما الثاني فقد تم فيه فصل كل مجموعة إلى مكوناتها الأصلية.



شكل رقم (١٧) يوضح كروماتوجرافيا الورقة باتجاهين

كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة Thin Layer Chromatography

مقدمة :

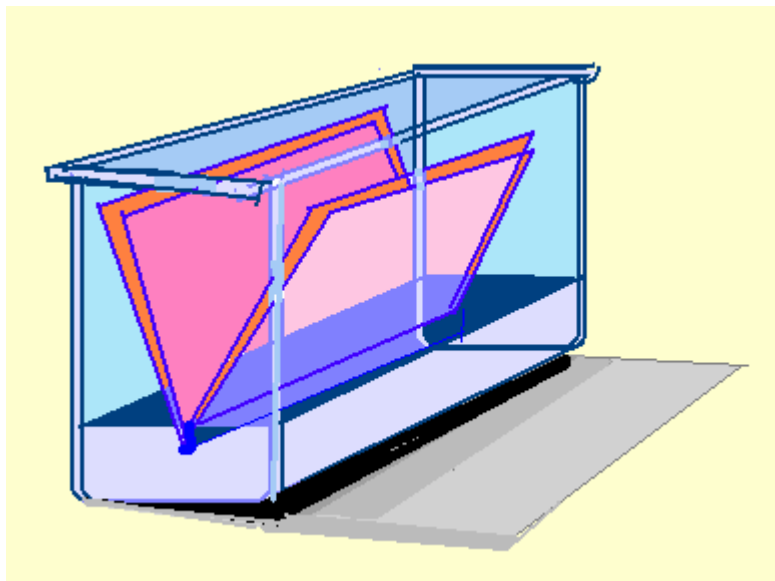
هذه الطريقة تشبه كروماتوجرافيا الورقة سوى أن الطور الساكن يكون صلباً وهي عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز ناعمة مطلية ومثبتة على صحيفة من الزجاج أو الألومنيوم كما في الشكل رقم (١٨). تقنية التظهير هي نفسها كما في كروماتوجرافيا الورقة لكن كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة تتميز بالسرعة و التفريق الأفضل والحساسية العالية.

وهناك العديد من المواد التي يمكن استخدامها كطبقة رقيقة منها :

- الألومينا .
- السليكا .
- مسحوق السليلوز .

ويمكن تحضير الطبقة الرقيقة بالمختبر وذلك بطلاء عجين أحد المواد المذكورة أعلاه بطريقة يدوية أو بواسطة آلة تطبيق خاصة. بعد الطلاء يتم تنشيط مادة الامتزاز بتجفيفها عند درجة حرارة $^{\circ}\text{C}$ ١١٠ في فرن تجفيف لعدة ساعات. يتم التظهير بواسطة التقنية الصاعدة أما تشخيص العينات غير الملونة تتم بعدة طرق منها رش الطبقة بعد تجفيفها في دولاب الغازات بكواشف تعيين البقع locating reagent.

هذه التقنية تستخدم بكثرة في مجال تحديد النقاوة والتحليل النوعي لمكونات الخليط.



شكل رقم (١٨) يوضح حوض التحليل وبه الطبقة الرقيقة

الكشف عن المواد المفصولة :

إذا كانت المادة المراد فصلها ملونة كما في حالة فصل الحبر التجاري فإنه يمكن ملاحظتها أثناء الفصل وبعده. أما إذا كانت المادة غير ملونة كما في حالة الأحماض الأمينية فإنه يمكن رشها بمادة الننهيدرين مثلاً ، (يستخدم في حالة الورقة والطبقة الرقيقة) كما ويمكن استخدام حمض الكبريت للمواد العضوية عموماً (يستخدم للطبقة الرقيقة فقط). ويمكن أيضاً استخدام الأشعة فوق البنفسجية. ويجب الكشف عن المواد المفصولة داخل دوائر الغازات لخطورة المواد المذكورة في هذا المجال.

مقارنة بين كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة و كروماتوجرافيا الورقة :

المزايا الرئيسية لكروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة بالمقارنة بكروماتوجرافيا الورقة تتلخص في

الآتي:

١. سرعة الفصل والتفريق الأحسن ، حيث نجد أن متوسط الوقت لتظهير كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة باستعمال السليكا حوالي ٢٠ - ٣٠ دقيقة ، بينما نجد أن الفصل ربما يستغرق حوالي ساعتين في كروماتوجرافيا الورقة.
٢. التفريق الأحسن بواسطة TLC يرجع الى حقيقة أن الطور الساكن (مادة الامتزاز) له سعة استيعابية أعلى مما في كروماتوجرافيا الورقة.
٣. كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة يمكن استخدامه لفصل المواد غير الآلفة للماء (hydrophobic) مثال الهيدروكربونات والليبيدات والتي من الصعب التعامل معها في كروماتوجرافيا الورقة.
٤. يمكن استخدام حمض الكبريت ككاشف تعيين في كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة بالطبع غير ممكن استخدامه مع كروماتوجرافيا الورقة.

من مساوئ كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة :

- أ - صعوبة التسجيل والاحتفاظ بالكروماتوجرام الناتج من كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة بالمقارنة بكروماتوجرافيا الورقة.
- ب - صعوبة إمكانية استعادة نتائج متطابقة لقيم R_f .

تطبيقات الكروماتوجرافيا المستوية :

هنالك عدة تطبيقات مفيدة ، من أبرزها :

- استخدامه في الكشف عن الشوائب التي قد تكون موجودة في بعض المركبات العضوية ، وذلك بوضع نقطة من محلول العينة على الورقة أو الطبقة الرقيقة والسماح للمذيب المناسب بالمرور خلالها ، فإذا تحركت العينة كبقعة واحدة فمعنى ذلك أنها عينة نقية أما إذا انفصلت في عدة بقع فهذا يعني وجود شوائب.
- كما تستخدم هذه في التقدير النوعي للمواد المفصولة وذلك بمقارنة معامل الإعاقة R_f بمعاملات إعاقة لمواد قياسية معروفة تحت نفس الظروف العملية.
- وكذلك يمكن استخدامه في التحليل الكمي وذلك بقطع جزء الورقة الذي يشغله المكون المراد تقديره وإذابة هذا المكون في المذيب المناسب وتقديره بأي من الطرق المعروفة أو كشط جزء الطبقة الرقيقة الذي يحتله المكون المطلوب تقديره واستخلاص المذاب منه وتعيينه بطرق التحليل المناسبة كالتحليل الطيفي.

الفصل الثالث

كروماتوجرافيا الغاز (GC) Gas Chromatography

مقدمة عامة :

نشأ كروماتوجرافيا الغاز بواسطة العالمان مارتن وجيمس في عام ١٩٥٢م ومع بداية العام ١٩٥٥ تم تصنيع هذا الجهاز تجارياً.

يستخدم الغاز الخامل مثل النيتروجين أو الهيليوم كطور متحرك أما الطور الساكن فيكون إما :

▪ مادة امتزاز صلبة ويسمى في هذه الحالة كروماتوجرافيا غاز - صلب Gas Solid

. Chromatography (G.S.C)

▪ سائل غير متطاير مطلي على ساند صلب ويسمى في هذه الحالة كروماتوجرافيا غاز - سائل Gas

. Liquid Chromatography (G.L.C)

ولمحدودية تطبيقات كروماتوجرافيا غاز - صلب فإن التركيز في هذا المقرر سوف يكون على كروماتوجرافيا غاز - سائل.

كروماتوجرافيا الغاز السائل يتمتع بتطبيقات واسعة جداً والتي يستخدم فيها الغاز كطور متحرك تفصل المواد بخاصية الاختلاف في معامل التوزيع بين الطورين الساكن والمتحرك. زمن المكوث للمادة يعتمد على مدى قابليتها للتطاير ومدى تفاعلها مع الطور الساكن. ويمكن زيادة قابلية التطاير وتقليل مكوثها بواسطة تسخين العمود إلى درجات حرارة تتفاوت بين 50-350 °C.

المواد يمكن فصلها بسهولة في كروماتوجرافيا الغاز عندما تكون لها :

- ضغط بخاري ملحوظ.

- ثابته حرارياً في درجة حرارة الفصل.

- لها وزن جزيئي أقل من 1000.

عموماً يستخدم كروماتوجرافيا الغاز لفصل :

أ - الغازات. ب - السوائل غير المتأينة. ج - المواد العضوية الصلبة. د - كثير من المواد

عضو المعدنية.

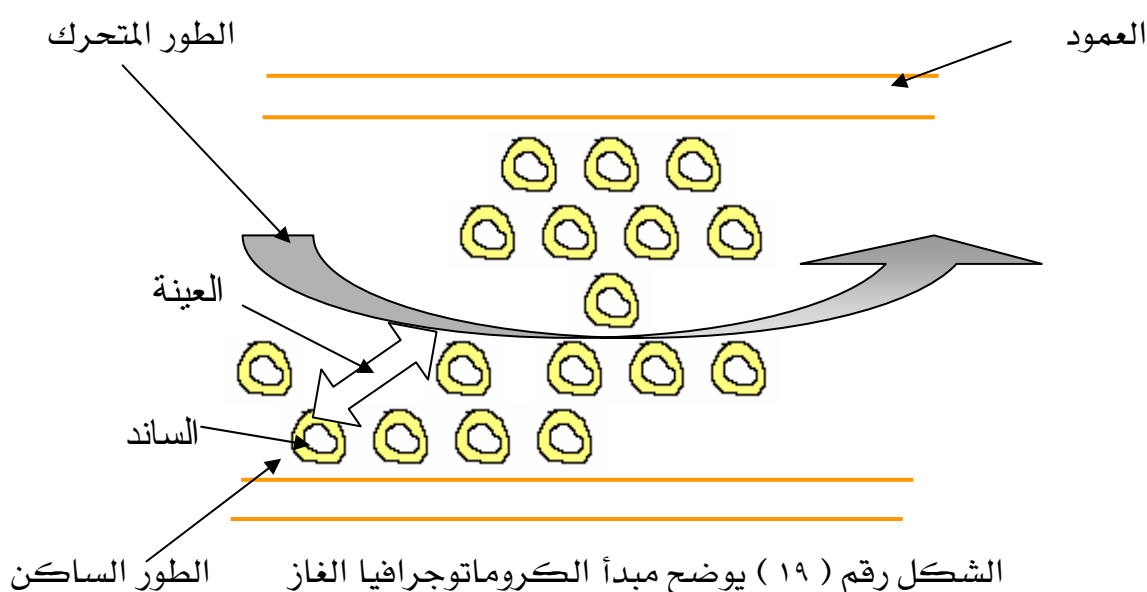
لا يستخدم في فصل :

١. المواد ذات الجزيئات الكبيرة. ٢. أملاح المواد العضوية وغير العضوية.

كروماتوجرافيا الغاز يتميز بالكفاءة العالية ، السرعة والانتقائية. كما لا يتم فيها تفكك (فقدان طبيعة) المادة ويتطلب كميات قليلة جداً (عدة مايكروليترات) من المادة.

مبدأ الكروماتوجرافيا الغازية :

عند مرور الطور المتحرك من اسطوانة مضغوطة خلال محطة الحقن ، والتي تحقن فيها كمية قليلة من العينة خلال قطعة مطاطية septum بواسطة إبرة الحقن إذا كانت سائلة أو صمام خاص إذا كانت العينة غازية ، تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناءً على اختلاف معامل التوزع بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل كما في الشكل رقم (١٩) (علماً بأن الطور المتحرك ليس له دور ملحوظ في عملية الفصل).



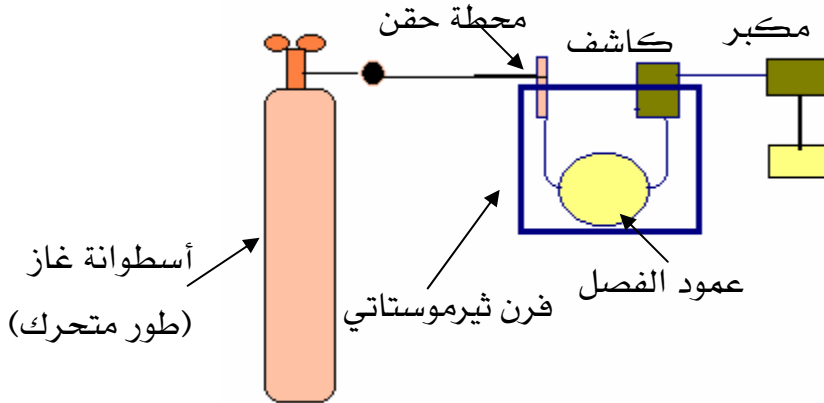
الشكل رقم (١٩) يوضح مبدأ الكروماتوجرافيا الغاز

عند خروج العينات من العمود تمر من خلال المقدر والذي يستجيب بدوره لكل مكون على هيئة سن peak .

المكونات الأساسية لنظام كروماتوجرافيا الغاز :

يتكون جهاز كروماتوجرافيا الغاز كما في الشكل رقم (٢٠) من:

- الغاز الحامل (طور متحرك) carrier gas مع منظم سريان.
- محطة الحقن injection port .
- عمود الفصل (عمود مشحون packed column أو عمود شعري capillary column).
- مقدر Detector وأداة تسجيل.



الشكل رقم (٢٠) يوضح المكونات الأساسية لجهاز كروماتوجرافيا الغاز

الغاز الحامل (الطور المتحرك) Carrier Gas :

الغرض من الغاز الحامل هو نقل المواد خلال العمود دون أن يكون له أثر مباشر على الفصل.

ويجب أن يكون الغاز الحامل :

- عالي النقاوة وخالياً من الأوكسجين.

- غير نشط كيميائياً.

- غير سام وغير قابل للاشتعال.

أكثر الغازات استخداماً النيتروجين والهيليوم والهيدروجين ، يعتمد اختيار الغاز الناقل على طبيعة المادة

المراد فصلها وطبيعة المقدّر المستخدم فمثلاً يفضل استخدام الهيدروجين والهيليوم مع مقدّر التوصيل

الحراري بسبب توصيلهما الحراري العالي.

تتم السيطرة على سرعة سريان الغاز الناقل بواسطة صمام خاص وتقاس سرعة السريان بواسطة مقياس

السريان بفقاعة الصابون.

محطة حقن العينة Sample Injection Port :

الغرض الأساسي من حقن العينة هو إدخال العينة إلى مسار الطور المتحرك. قد تكون العينة صلبة

، سائلة أو غازية.

عموماً العينات الصلبة والسائلة (إن لم تكن متطايرة) يتم تحويلها إلى محلول باستخدام مذيب متطاير

ويحقن بواسطة محقنة مايكروليترية تنتهي بإبرة مدببة خلال سدادة رقيقة من المطاط تلتئم تلقائياً عند

سحب المحقنة (يجب تغيير هذه القطعة المطاطية من وقت إلى آخر).

العينات الغازية تحقن بواسطة محقنة ولأنها ليست دقيقة يستخدم غالباً صمام خاص للغازات بدلاً من

المحقنة .

الحقن خلال الأعمدة المعبأة Packed Column Injection

في الأعمدة المعبأة تحقن كميات تتراوح بين ٠,١ الى ١٠ مايكروليتر للعينة المخففة خلال السدادة المطاطية بطريقتين :

في الحالة الأولى يتم الحقن في منطقة فارغة فوق رأس العمود الساخن حرارياً لضمان تحول المادة الى حالة بخارية. أما في الحالة الثانية يتم حقن العينة داخل سطح الطور الساكن مباشرة وتكون درجة حرارة هذه المنطقة مساوية لدرجة حرارة العمود (أقل درجة من الحالة الأولى) وبهذا نضمن عدم تحلل المادة باستخدام درجة الحرارة العالية ، وتعتبر الحالة الثانية هي المفضلة.

الحقن خلال عمود شعري Capillary Column Injection

بالرغم من أن الأعمدة الشعرية طويلة جداً إلا أن مساحة الطور الساكن فيها أقل لذا يجب حقن كمية قليلة جداً من العينة (٠,١ - ٢ مايكروليتر) حتى لا يتشبع العمود.

وهناك أربعة تقنيات مختلفة للحقن وهي الحقن المجزأ split والحقن غير المجزأ split less

والتبخير الجراحي المبرمج والحقن على العمود مباشرة.

فمثلاً في حالة الحقن المجزأ Split Injection :

يتم إدخال العينة (٠,١ - ٢ مايكروليتر) خلال قطعة مطاطية septum إلى منطقة التبخير ، وهذا الجزء يكون مبطناً بالزجاج أو الكوارتز لحماية العينة من التفاعل مع سطح المعدن الساخن وبها قطعة من الصوف الزجاجي لضمان تحول المادة كلياً إلى حالة متطايرة. بمجرد تحول العينة إلى حالة متطايرة تتم اختلاطه مع الطور المتحرك. معظم العينة تخرج من خلال فتحة المجزأ للخارج بينما ٠,١ - ١٠ ٪ من العينة تدخل إلى العمود الشعري مع الطور المتحرك.

العمود The Column :

عمود الفصل يصنع عادة من حديد عديم الصدأ أو من الزجاج ، ويتم حفظ العمود في فرن

ثيرموستاتي لأن الفصل يتم في درجات حرارة عالية. ويوجد نوعان من الأعمدة :

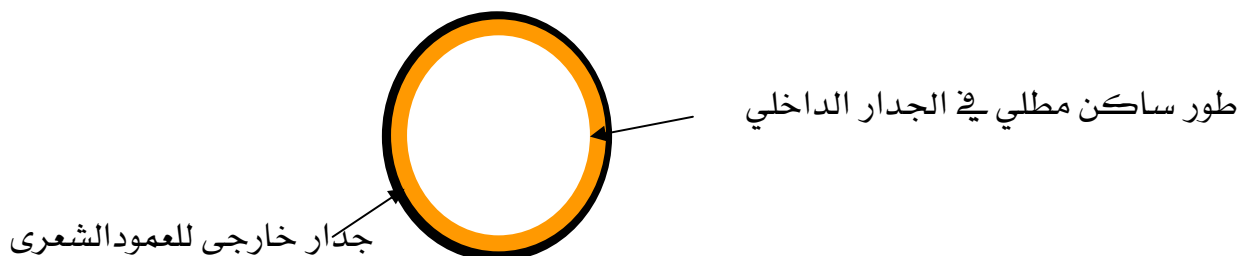
• الأعمدة المعبأة Packed Column

طول هذه الأعمدة يتراوح ما بين ١ - ٣ متر وقطر داخلي من ٢ - ٣ ملم. وتتم التعبئة بالطور الساكن

الصلب أو بطور ساكن سائل مطلي على حبيبات من الزجاج.

• الأعمدة الشعرية Capillary Column

في هذا النوع يتم طلاء الجدار الداخلي بواسطة الطور الساكن السائل كما في الشكل رقم (٢١).



الشكل رقم (٢١) يوضح مقطع من عمود شعري

ولا يمكن تعبئة هذه الأعمدة لأن القطر الداخلي لها تكون في حدود ٠,١ - ٠,٦ ملم وبطول من ١٥ - ٦٠ متر. علماً بأن سمك الطبقة المطلية على الجدار في حدود ٠,٢٥ - ٥ مايكرومتر.

تعبئة العمود بالطور الساكن :

■ أعمدة الامتزاز - طور ساكن صلب : تستخدم في هذا النوع العديد من مواد التعبئة منها :

- ألومينا - كربون - سليكا - مناخل جزيئية .

إذ تعمل الأعمدة التي تحتوي على هذه المواد بكفاءة عالية في درجة حرارة الغرفة.

■ أعمدة التجزؤ طور ساكن سائل : الطور الساكن يثبت (طلاء) على حبيبات من الزجاج أو

الجرافيت (تسمى بالدعامة الصلبة) على هيئة طبقة رقيقة ، ويشترط في الدعامة الصلبة أن

تكون : - خاملة كيميائياً - ثابتة حرارياً.

أما السائل (طور ساكن) المستخدم كطبقة رقيقة يجب أن يكون : غير متطاير وثابت حرارياً عند درجة الحرارة المستخدمة في الفصل.

هذه السوائل قد تكون :

(i) سوائل قطبية Polar Liquids :

هنالك العديد من السوائل القطبية التي يمكن استخدامها منها مبلمرات إيثيلين جليكول (ثابتة

حرارياً من 60-250°C) وسكسنات ثنائي إيثيلين جليكول (ثابتة حتى ٢٠٠°C) ومن السوائل

القطبية أيضاً عديدات الاسترات والأمينات وهذه تستبقي المواد القطبية عن طريق عدة قوى مثل

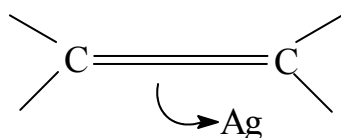
الرابط الهيدروجينية.

(ii) سوائل غير قطبية Non-polar Liquids :

من أهم أنواع هذه الفئة مبلمرات السليكون (ثابتة حرارياً حتى درجة حرارة 300°C) ويعتمد الفصل هنا غالباً على اختلاف درجات غليان المادة.

(iii) سوائل خاصة Special Liquids :

مثال لهذا النوع استخدام نترات الفضة / إيثيلين جلايكول كطور ساكن سائل. استبقاء وفصل المواد عن بعضها يعتمد على مدى ثبات المركب المعقد التي تكونها تلك المواد مع الفضة فمثلاً لفصل خليط من البرافينات والأوليفينات نجد أن الأوليفينات تتأخر في العمود نظراً لتكون الرابطة التناسقية التالية :

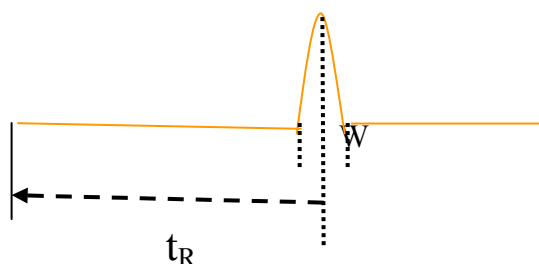
**أداء العمود Column Performance :**

فصل المواد داخل العمود يحدث نتيجة قوى التفاعل بين المادة المراد فصلها (المذاب) والطور الساكن السائل (المذيب). وبالرغم من أن المادة المراد فصلها تجزئ نفسها بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل إلا أن قوى التفاعل يحدث فقط لحظة امتصاص المادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل. ويجب ملاحظة أن كل مكونات الخليط تتحرك بسرعة واحدة داخل الطور المتحرك الغاز بالرغم من اختلاف زمن الاستبقاء داخل العمود. وهنالك عاملان يؤثران على أداء العمود وهما :

(i) كفاءة العمود :

نجد أن هذا مفهوم ميكانيكي بحت ويتعلق بانتشار المادة المراد فصلها أسفل العمود كدالة للمادة المعبأة داخل العمود (الطور الساكن).

ويمكن التعبير عن الكفاءة بالرجوع إلى ما يعرف بعدد الطبقات النظرية number of theoretical plates (n) ويمكن تعيينه من الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٢٢).



شكل رقم (٢٢) يوضح كيفية تعيين عدد الطبقات النظرية

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

ونلاحظ من المعادلة كلما زادت قيمة n ضاقت الأسنان W بالنسبة لزمن استبقاء t_R معين. وبالرغم من أن عدد الطبقات النظرية n يعد مقياساً لكفاءة العمود إلا أنه لأغراض المقارنة يتم استخدام ما يعرف بالارتفاع المكافئ للطبقة نظرياً H

$$H = \frac{L}{n} = \frac{L}{16} \left(\frac{W}{t_R} \right)^2$$

حيث L : طول العمود.

ونلاحظ من المعادلة أعلاه أنه كلما قل ارتفاع الطبقة النظرية H كانت درجة الفصل أفضل. وهناك عدة عوامل تؤثر على قيمة H منها معدل السريان وهذا يمكن إيضاحه بمعادلة فان دييمتر : Van Deemter Equation

$$H = 2\lambda dp + \frac{2vD_G}{\bar{u}} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k}{(1+K)^2} \cdot \frac{d f^2 \bar{u}}{D_L}$$

حيث إن :

H : الارتفاع المكافئ لطبقة نظرية واحدة. λ و v : ثوابت.

dp : متوسط قطر الحبيبة.

\bar{u} : سرعة السريان الخطي للطور المتحرك الغاز.

D_G : معامل انتشار المادة المراد فصلها في الطور المتحرك.

D_L : معامل انتشار المادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل.

df : متوسط سمك الطبقة الرقيقة للطور الساكن السائل على الحبيبات.

k : معامل التجزؤ.

ويمكن كتابة المعادلة بالصورة المبسطة التالية :

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \bar{u}$$

مؤثرة عدم الاتزان مؤثرة الانتشار الطولي مؤثرة الطرق غير المتساوية

العامل A (مؤثرة الطرق غير المتساوية) :

انتشار النطاق وعرض السن الناتج من أثر الطرق غير المتساوية يحدث نتيجة الطرق المختلفة التي يسلكها جزيء من نفس النوع. ويمكن تقليل تأثير A وبالتالي تصغير قيمة هذا العامل وذلك

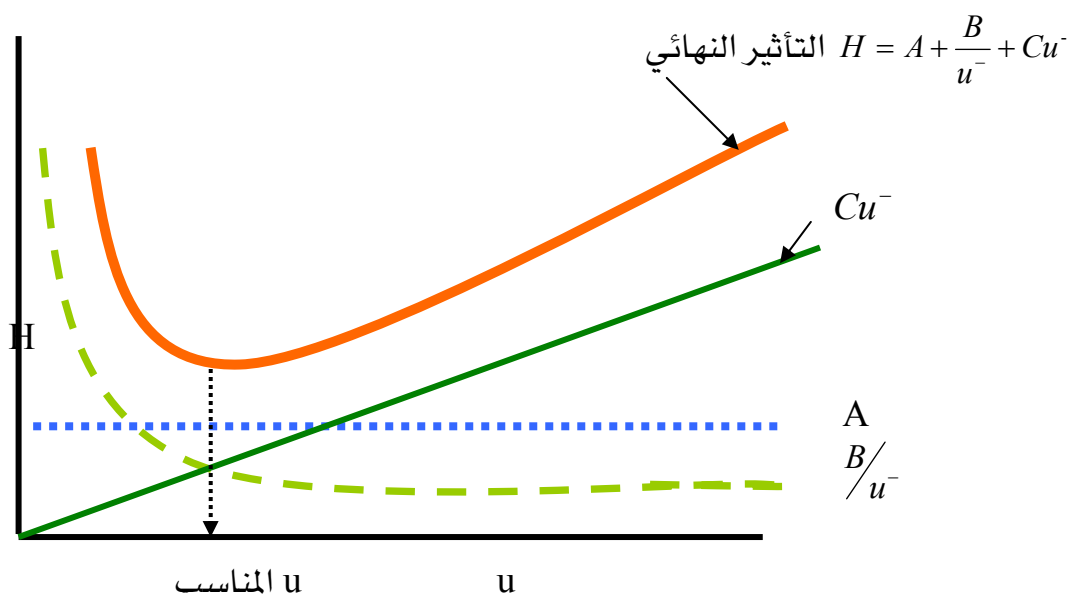
بتعبئة العمود بحبيبات صغيرة ومتماثلة في الشكل. وعليه نجد أن العامل A هو خاصية من خواص المادة المعبأة في العمود ويكون ثابتاً للعمود المعين.

العامل B (مؤثرة الانتشار الطولي) :

وهذا ينتج من ميل الجزيئات (المادة المراد فصلها) للانتشار من المنطقة ذات التركيز العالي الى المنطقة ذات التركيز المنخفض. هذا النوع من الانتشار والذي يمكن حدوثه في الطور الساكن والمتحرك يؤدي الى انتشار النطاق وزيادة في عرض السن . ويمكن تقليل هذه الظاهرة بتقليل درجة الحرارة وزيادة سرعة السريان للطور المتحرك.

العامل C (مؤثرة عدم الاتزان) :

انتشار النطاق وزيادة في عرض السن يمكن أن يحدث بسبب سرعة سريان الطور المتحرك مما يؤدي الى عدم الوصول الى حالة عدم الاتزان بين الطورين المتحرك والساكن ويمكن تقليل هذه الظاهرة بتقليل سرعة سريان الطور المتحرك. ويمكن أيضاً الوصول الى حالة الاتزان بتصنيف الطرق التي من خلالها يسري الطور المتحرك بحيث أن الجزيئات (المادة المراد فصلها) لا تنتشر بعيداً للوصول للطور الساكن ، ولنفس السبب يجب أن يكون سمك الطور الساكن رقيقاً جداً ليتم التوازن في وقت وجيز. وعند رسم العلاقة بين H وسرعة سريان الطور المتحرك u نحصل على الشكل رقم (٢٣).



الشكل رقم (٢٣) يوضح العلاقة بين H وسرعة سريان الطور المتحرك

من الرسم نلاحظ أنه للوصول لأعلى كفاءة (H أقل قيمة ممكنة) الثوابت A , B , C يجب أن تكون ذات قيم صغيرة جداً. للوصول إلى ذلك يجب التحكم في سرعة سريان الطور المتحرك بحيث نتحصل على

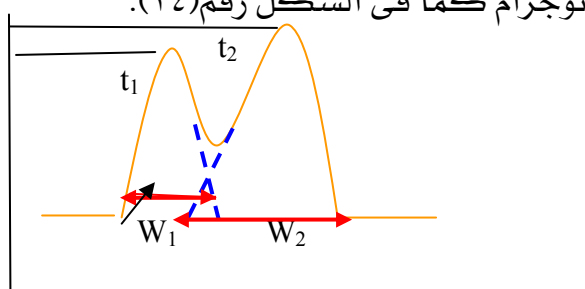
سرعة سريان مناسبة U_{op} . وذلك لأن u يتناسب طردياً مع العامل C وعكسياً مع العامل B بينما لا يعتمد العامل A على سرعة السريان.

(ii) كفاءة المذيب (الطور الساكن) للفصل والتفريق الكامل :

هذا يتعلق بفصل قمم الأسنان لمكونات خليط ما. ويعتمد هذا على طبيعة المذيب (الطور الساكن) ودرجة الحرارة. ويمكن التعبير عن درجة الفصل R من معادلة برونيل كالآتي :

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_1 + W_2}$$

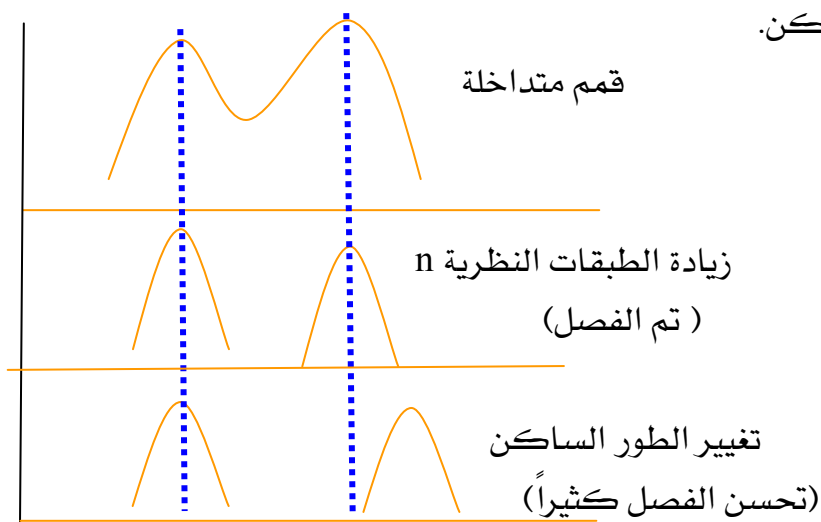
والذي يتم إيجاده من الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٢٤).



شكل رقم (٢٤) يوضح كيفية إيجاد R

ويكون الفصل كاملاً عندما يكون قيمة $R \geq 1.5$

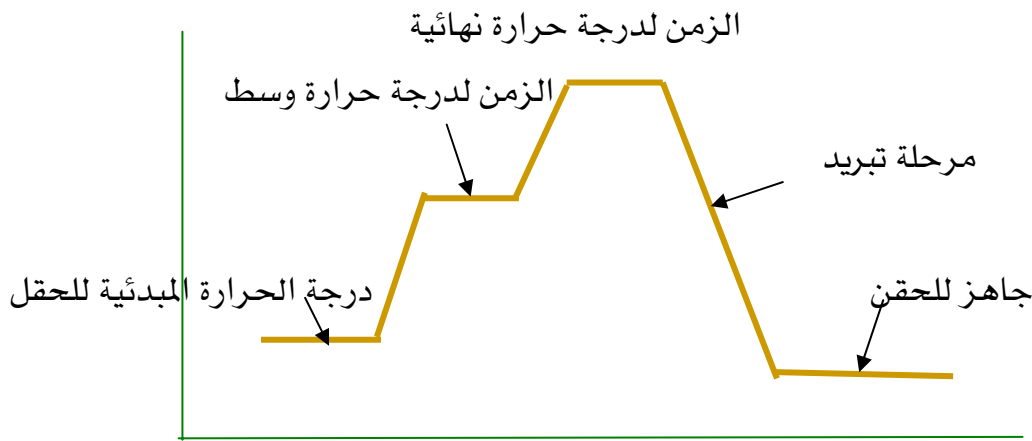
ونشاهد في الشكل رقم (٢٥) قمم متداخلة تم تحسين الفصل (i) بزيادة الطبقات النظرية n . (ii) بتغيير الطور الساكن.



شكل رقم (٢٥) يوضح كيفية تحسين الفصل

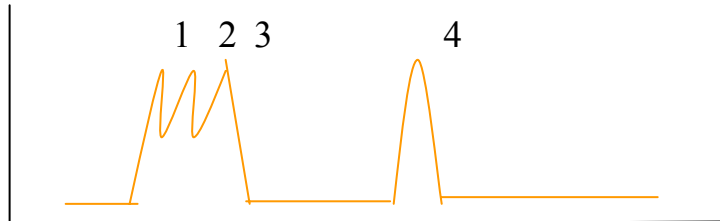
التحكم في درجة حرارة الجهاز :

يتم التحكم في درجة حرارة محطة الحقن ، الكاشف والعمود ، فمثلاً درجة حرارة محطة الحقن يكون في حدود درجة غليان المادة + ٥٠°C تقريباً. ويتم ضبط درجة حرارة الكاشف في حدود ٢٥٠°C وذلك لمنع تكثف المواد المفصولة من العمود عند دخولها للكاشف. أما درجة حرارة العمود يمكن أن تتفاوت من ١٠٠- إلى + ٤٥٠°C وعادةً ما يتم ضبط درجة حرارة العمود في درجة ثابتة لفصل المواد المتقاربة في درجة تطايرها. في حالة تفاوت درجة التطاير بين مكونات العينات المعقدة (يحدث تداخل في السن وتفاوت كبير في زمن الاستبقاء للمكونات المختلفة) يلجأ إلى طريقة برمجة حرارة العمود بحيث تزداد بشكل خطي مع الزمن (هذه التقنية تشبه نظام التصفية التتابعية التدريجية في كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية والذي سوف يأتي ذكره لاحقاً) كما في الشكل رقم (٢٦).

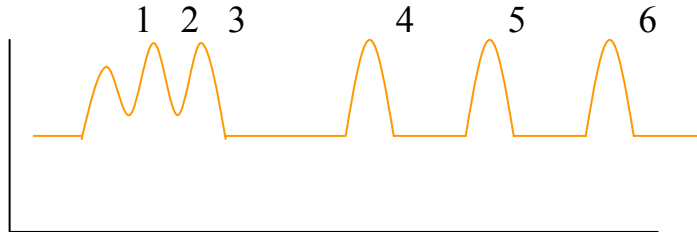


شكل رقم (٢٦)

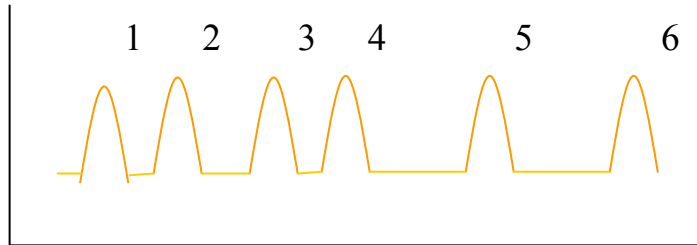
المثال التالي كما في الشكل رقم (٢٧) يوضح أهمية درجة الحرارة المبرمجة :
خليط يحتوي على ٦ مكونات مثلاً ومختلفة بدرجة كبيرة في درجة تطايرها نجد الآتي عند درجة حرارة ٦٠°C :



عند درجة حرارة 140°C :



عند درجة حرارة مبرمجة :



شكل رقم (٢٧) يوضح أهمية درجة الحرارة المبرمجة

الكاشف (المقدر) : Detector :

الغرض من الكاشف هو إعطاء استجابة تتناسب طردياً مع تركيز المادة المفصولة الخارجة من العمود والتي تمر من خلاله.

هذه الاستجابة والتي تكون في صورة إشارة كهربائية تسجل مقابل الزمن في شكل كروماتوجرام.

ويجب أن يتوفر في الكاشف المثالي :

- الانتقائية العالية .

- الاستجابة والثباتية العالية .

- غير حساس للتغيرات في ظروف التجربة مثل سريان الطور المتحرك إلخ.

هنالك العديد من الكواشف والتي تختلف عن بعضها في التطبيق وطريقة العمل ومن هذه الكواشف

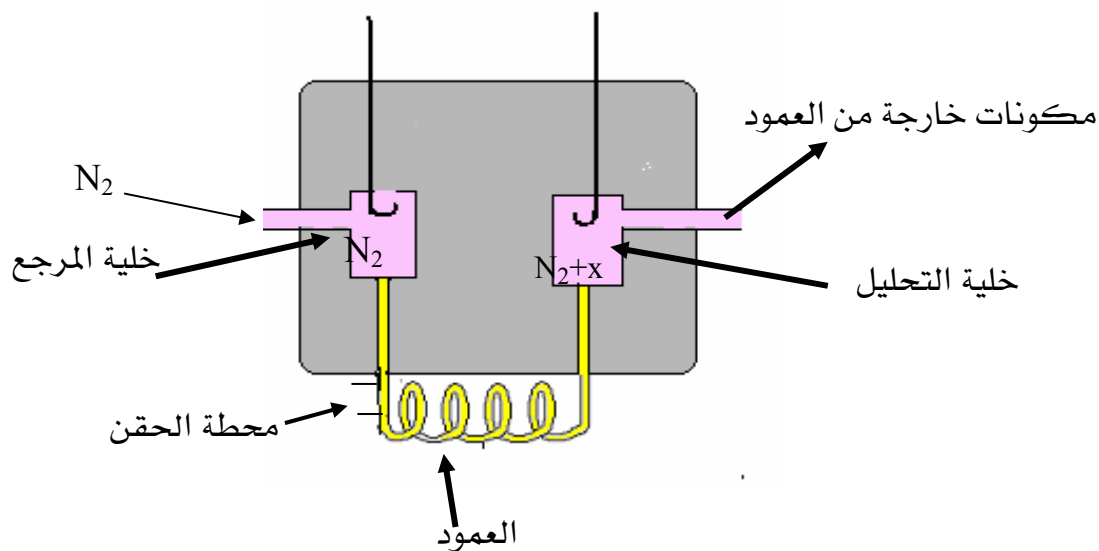
التوصيل الحراري ، التأين باللهب والأسر الإلكتروني.

i) كاشف التوصيل الحراري (كاثاروميتر) Katharometer :

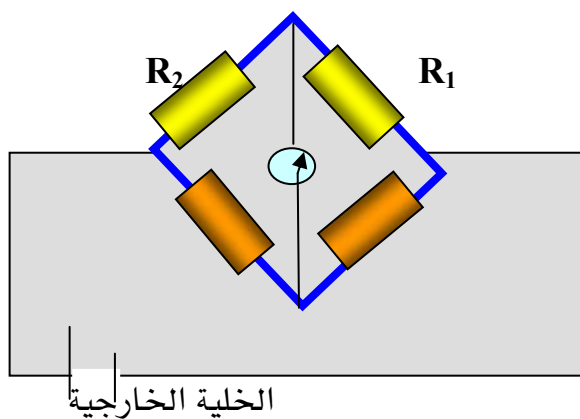
التكوين : يتكون من ممرين يحتوي كل منهما على سلك ملفوف من البلاتين يُسخن كهربائياً

ويكونان جزءاً من قنطرة ويستون. (R1 , R2). كما في الشكلين رقم (٢٨) و(٢٩).

الى دائرة ويتستون



شكل رقم (٢٨) يوضح كاشف التوصيل الحراري



شكل رقم (٢٩) يوضح قنطرة ويتستون

المبدأ :

يعتمد فكرة هذا الكاشف على أن السلك الساخن يفقد حرارته بمعدل يعتمد على التوصيل الحراري للغاز المحيط به ، ويعتمد التوصيل الحراري للغاز على تركيبه. في هذا الكاشف تقاس مقاومة السلك والتي تتناسب طردياً مع درجة حرارته.

طريقة العمل : المادة المفصولة تمر من خلال خلية التحليل فقط. بينما يمر الغاز الحامل خلال خليتي التحليل والمرجع. عندما يمر الغاز الحامل فقط خلال خليتي التحليل والمرجع نجد أن $R_{f1} = R_{f2}$ وتكون قنطرة ويستون موزونة ولا يمر تيار في الدائرة الكهربائية.

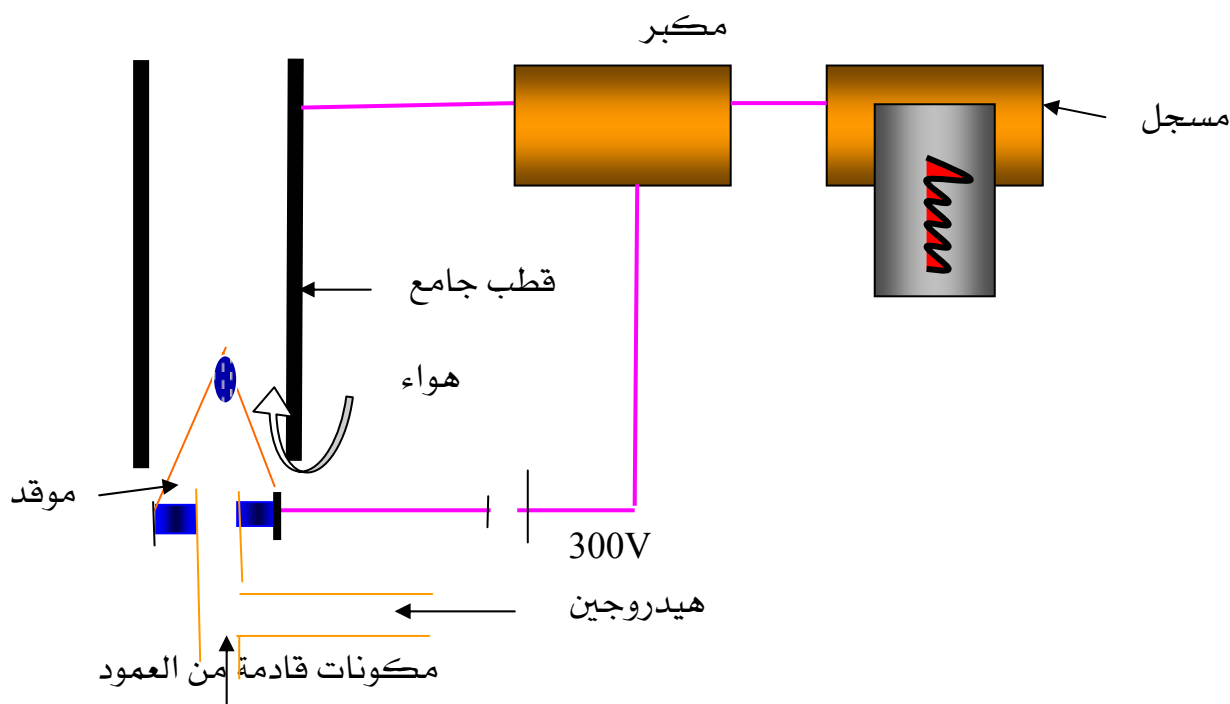
عند خروج المادة x من العمود والوصول إلى خلية التحليل (أي أن F_1 يحتوي على $N_2 + x$ و F_2 على N_2 فقط). نجد أن $R_{f1} \neq R_{f2}$. الدائرة غير موزونة وينتج عن ذلك جهد يمكن قياسه وهذا يعمل على حركة القلم أعلى وأسفل ورق الرسم البياني.

من مزايا هذا الكاشف أن المادة المفصولة لا تفقد خواصها الفيزيائية أو الكيميائية.

(ii) كاشف التأين باللهب Flame Ionisation Detector :

المبدأ : يعتمد مبدأ عمل هذا الكاشف على أن المواد العضوية تنتج أيونات في لهب مكون من الهواء والهيدروجين.

التكوين : يتكون من موقد صغير جداً ويمد إليه غازي الهيدروجين والهواء ويحيط باللهب قطبان مختلفا الشحنة بجهد في حدود ٢٠٠ فولت كما في الشكل رقم (٣٠).



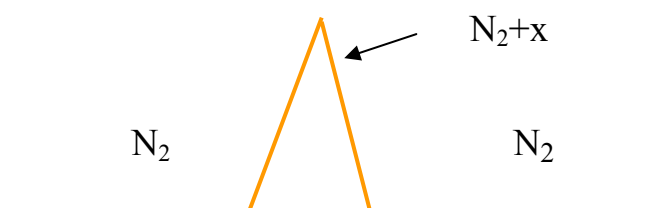
شكل رقم (٣٠) يوضح كاشف التأين باللهب

طريقة العمل : عند مرور الطور المتحرك N_2 فقط داخل الكاشف لا يحدث تأين وبالتالي لا يمر تيار.

عند خروج المادة x مثلاً من العمود مع N_2 ودخوله للكاشف يحدث الآتي :

المادة العضوية (x) + هيدروجين + أكسجين \rightarrow ثاني أكسيد الكربون + ماء + أيونات موجبة + أيونات سالبة + إلكترونات.

مجموعة الأيونات السالبة والإلكترونات تحدث تيار كهربائياً في الدائرة والذي يتناسب بدوره مع تركيز (كمية) المادة المفصولة (x) والذي يسجل في شكل الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٣١)



شكل رقم (٣١) يوضح الكروماتوجرام الناتج

من مزايا هذا الكاشف :

- الكاشف الأكثر استخداماً للمركبات العضوية.
- لا يعطي إشارة كهربائية للماء لذلك يمكن استخدام الماء لتخفيف المركبات العضوية قبل التحليل.

العيوب :

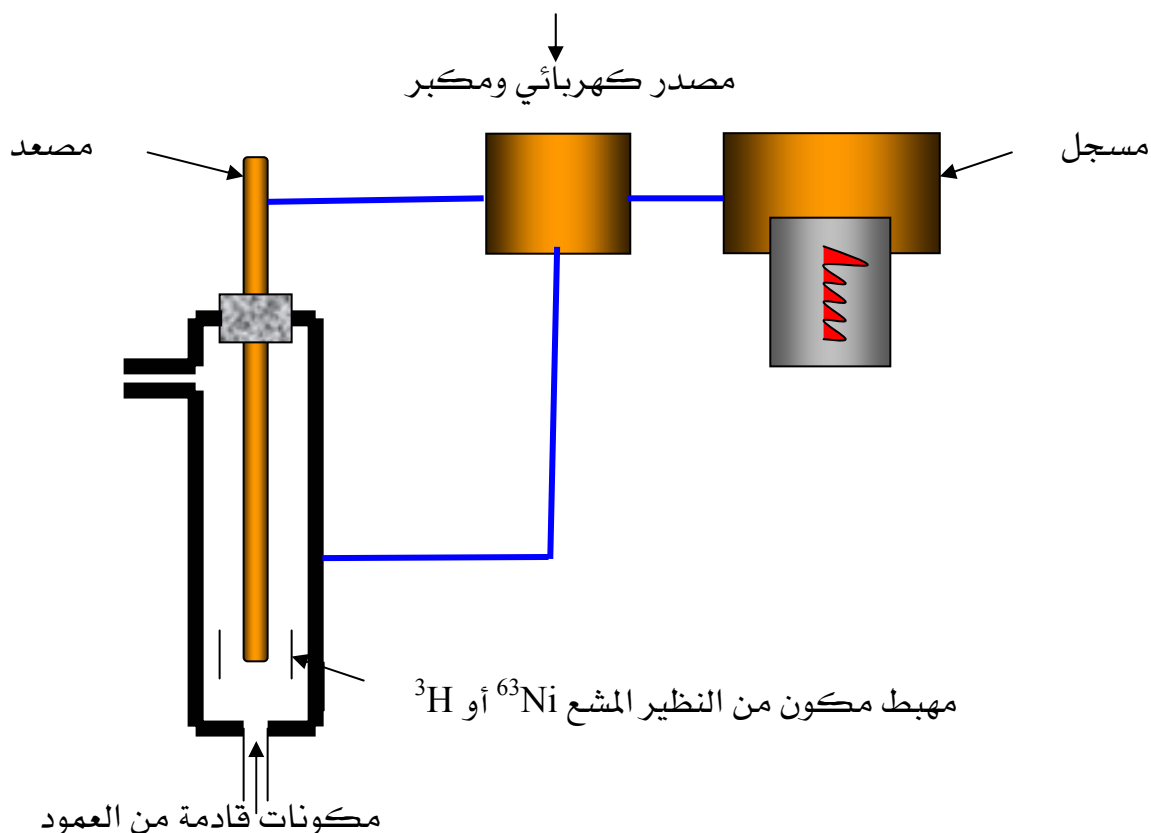
- المادة المفصولة تفقد جميع خواصها.
- استخدام ثلاثة غازات (الطور المتحرك والهواء و الهيدروجين).
- غير حساس للمركبات غير العضوية.

(iii) كاشف الأسر الإلكتروني Electron Capture Detector :

يعتبر هذا الكاشف من أكثر الكواشف حساسيةً في التحليل البيئي وبالأخص المركبات العضو هالوجينية Organo halogens .

التكوين:

يتكون المهبط من سلك فلزي به مصدر لأشعة β (إلكترونات) مثل النظير المشع ^{63}Ni أو 3H كما في الشكل رقم (٣٢).

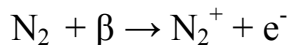


شكل رقم (٣٢) يوضح كاشف الاسر الالكتروني

المبدأ : هذا الكاشف والذي يكون في شكل غرفة تأين يعمل على مبدأ أن التوصيل للغازات في هذه الغرفة يتغير بشكل ملحوظ عند تلوث الغاز الذي بداخله .

طريقة العمل : الخطوات التي تحدث داخل هذا الكاشف يمكن تلخيصه في الآتي :

- يتأين النيتروجين (طور متحرك) عند دخوله للكاشف بواسطة أشعة β ذات الطاقة العالية :



وبالتالي تتولد إلكترونات نتيجة الاصطدام.

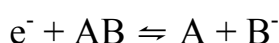
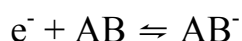
- بتطبيق فرق جهد في حدود ٢٠ - ٥٠ فولت بين المصدر (مهبط) والمصعد تنطلق هذه

الإلكترونات نحو المصدر (جامع) وينتج عن هذا تياراً ثابتاً.

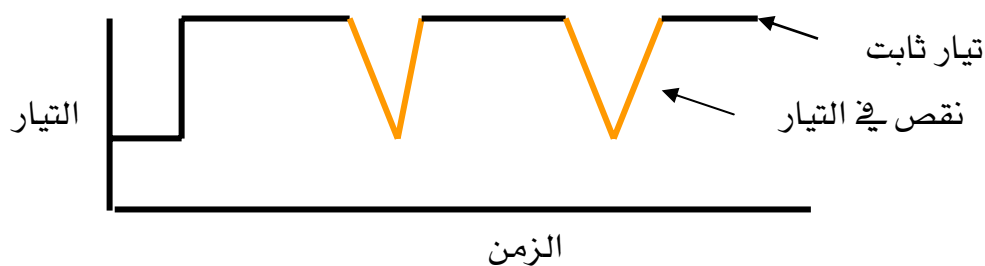
- عند دخول مادة لها ألفة إلكترونية (مركبات تحتوي على الكلور أو الفلور) داخل

الكاشف يحدث تفاعل مع الإلكترونات حسب التفاعل أو التفاعلين التاليين وينتج عن

ذلك أسر للإلكترونات



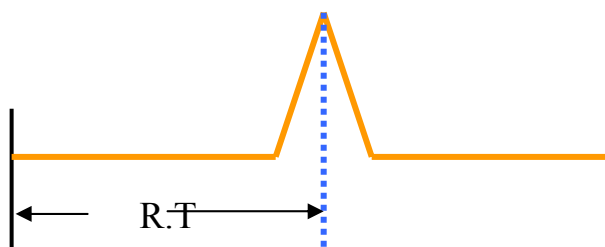
- الأيون السالب أعلاه ذو حركة أقل بحوالي ١٠٠,٠٠٠ مرة من الإلكترون (e^-) ولهذا ينتج نقص في التيار الكهربائي والذي يسجل في شكل كروماتوجرام كما في الشكل رقم (٣٣).



شكل رقم (٣٣) يوضح الكروماتوجرام الناتج لكاشف الأسر الإلكتروني

التحليل النوعي :

بعد فصل مكونات خليط ما يمكن التعرف على هذه المكونات وذلك بمقارنة زمن الاستبقاء R.T لكل مكون مع مواد قياسية معلومة كما في الشكل رقم (٣٤). حيث تتم المقارنة تحت نفس ظروف التجربة.



شكل رقم (٣٤) كيفية إيجاد زمن الاستبقاء

RT كما ذكر سابقاً يمثل الزمن المستغرق من لحظة الحقن حتى خروج قمة السن. في الأجهزة المتقدمة يمكن توصيل جهاز كروماتوجرافيا الغاز بمطياف الكتلة (GC/MS interface). حيث يتم الكشف للمكونات الخارجة من جهاز كروماتوجرافيا الغاز بواسطة جهاز مطياف الكتلة والحصول على معلومات كمية ونوعية لمخاليط العينات المعقدة.

التحليل الكمي :

ذكرنا من قبل أيضاً أن مساحة السن تتناسب طردياً مع تركيز المادة. وهناك عدة طرق لإيجاد المساحة :

(i) عن طريق الوزن (في حالة المسجل فقط).

مثلاً يتم حقن عدة محاليل قياسية



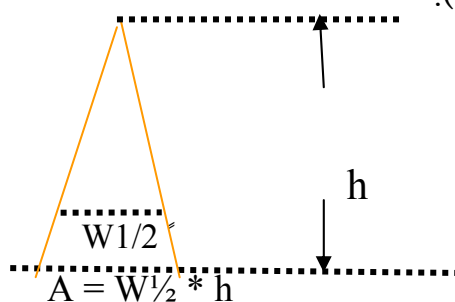
شكل رقم (٣٥) يوضح كيفية إيجاد المساحة عن طريق القص والوزن

ثم يقص كل سن كما في الشكل رقم (٣٥) ويتم وزنه مع العلم بأن وزن السن يتناسب طردياً مع التركيز.

(ii) عن طريق إيجاد مساحة السن في شكل مثلث (في حالة استخدام المسجل)

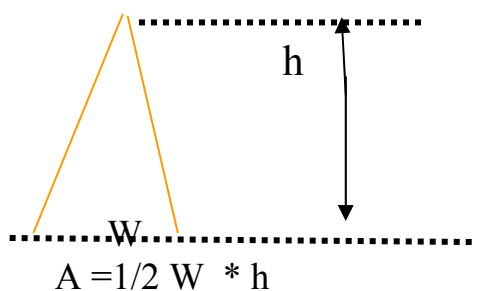
كما في الشكل رقم (٣٦).

(أ)



المساحة = الارتفاع X العرض عند نصف الارتفاع

(ب)



المساحة = الارتفاع X نصف العرض (نصف القاعدة)

شكل رقم (٣٦، أ و ب). يوضح كيفية إيجاد المساحة عن طريق المثلث

(iii) استخدام الكمبيوتر أو الحاسب الآلي التكاملية :

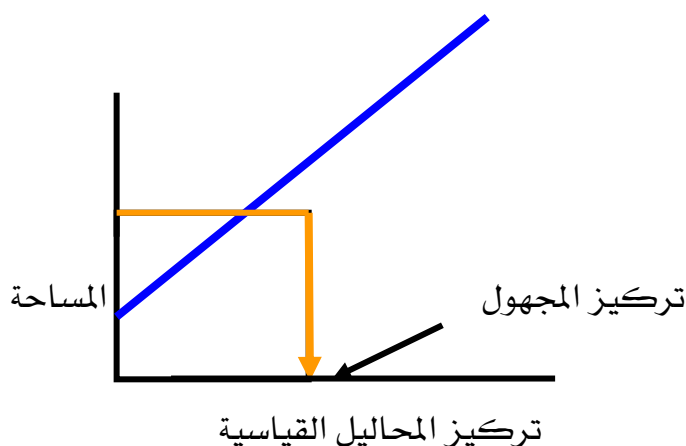
في هذه الحالة يقوم الكمبيوتر مثلاً بطباعة المساحة لحظة رسم الكروماتوجرام (السن). ∴ لا

حاجة للرجوع الى الخطوة (i) و (ii) أعلاه.

بعد إيجاد المساحة بالطرق المذكورة أعلاه يمكن تعيين تركيز المجهول بإحدى الطرق التالية:

١. طريقة منحنى التدرج القياسي :

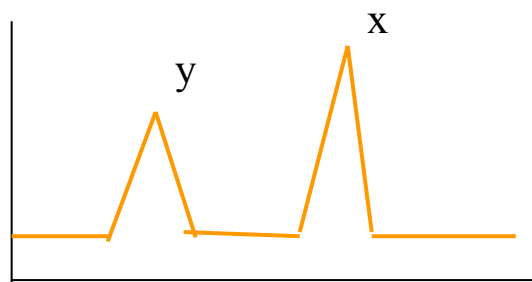
في هذه الطريقة بعد إيجاد مساحة ٥ محاليل قياسية وكذلك مساحة المجهول يتم إيجاد التركيز من المنحنى كما في الشكل رقم (٣٧).



شكل رقم (٣٧) يوضح العلاقة بين المساحة والتركيز

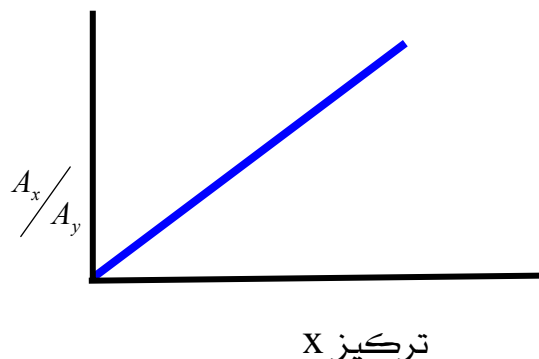
٢. الإضافة الداخلية Internal addition :

يمكن إجراء طريقة الإضافة الداخلية باستخدام عدة محاليل قياسية للمادة x مثلاً مضاف إليه أحجام ثابتة وبتراكيز معين من المادة y مثلاً. ثم يتم حقن الحاليل أعلاه ويتم الحصول على الكروماتوجرام الناتج كما في الشكل رقم (٣٨) لكل محلول.



شكل رقم (٣٨) يوضح الكروماتوجرام الناتج لكل محلول

يضاف إلى المجهول المادة y ويتم حقنه والحصول على كروماتوجرام كما في الشكل رقم (٣٨) . أيضاً. يرسم العلاقة بين نسبة مساحة المادة x إلى مساحة المادة y (A_x/A_y) مقابل تركيز المادة x ومن ثم يتم إيجاد تركيز المجهول من المنحنى كما في الشكل رقم (٣٩).



شكل رقم (٣٩) يوضح المنحنى الناتج من طريقة الإضافة الداخلية

تطبيقات كروماتوجرافيا الغاز :

- كروماتوجرافيا الغاز يمكن استخدامه لفصل المواد المتطايرة في درجة حرارة العمود.
- وبما أن درجة حرارة العمود تصل إلى حوالي 200°C لذا نجد أن الكثير من المواد العضوية وغير العضوية يمكن فصلها بهذه التقنية.
- في حالة المواد الغير المتطايرة يمكن تحويلها إلى مشتقات متطايرة.
- وفيما يلي سوف نستعرض بعض التطبيقات المهمة في هذا المجال :
- البيبتيدات تفصل بواسطة طور ساكن سائل غير قطبي في عمود شعري ذات درجة حرارة مبرمجة ، بعد تحويلها إلى مشتقات أستيريه.
- الاستيروئيدات تفصل باستخدام طور ساكن معبأ ذا درجة حرارة مبرمجة من $140-250^{\circ}\text{C}$ ويفضل استخدام كاشف التوصيل الحراري.
- المبيدات يجب استخلاص المبيد من العينة وتنظيفه من المواد الدهنية والصبغات ثم فصله بأعمدة معبأة ويفضل استخدام كاشف الأسر الإلكتروني.
- الأحماض الدهنية يمكن تحويلها إلى مشتقات إسترات الميثيل المتطايرة ثم فصلها.

الفصل الرابع

كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية

High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

مقدمة :

كان تطوير كروماتوجرافيا السائل إلى ما يعرف الآن بكروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية من أهم أحداث تقنيات الكروماتوجرافيا في العام ١٩٦٦ م . حيث كانت تستغرق عمليات الفصل والجمع والتحليل (راجع تجربة فصل البرمنجنات عن الدايمكرومات) بواسطة كروماتوجرافيا السائل التقليدي عدة ساعات. لذا فكر الباحثون في تطويره وتوصلوا إلى الطريقة التي تسمى الكروماتوجرافيا السائلة ذات الضغط العالي high pressure أو الكفاءة العالية high performance . حيث تم التطوير بإدخال نظام جديد للحقن (الحقن بواسطة الصمام) وإدخال كواشف حديثة modern detectors للكشف عن المواد لحظة خروجها من العمود وعليه يتم الفصل والكشف في دقائق معدودة.

في هذا النوع يستخدم عمود من الحديد أو الزجاج المقاوم للضغط والذي يعبأ بحبيبات صغيرة يتراوح قطرها من ٥ إلى ٥٠ مايكروميتر من السليكا النفاذ أو الألومينا أو الراتنجات. بالنسبة للطريقة الامتزازية (طور ساكن صلب) ، أو تكون هذه الحبيبات مغطاة (مطلية أو مرتبطة كيميائياً) بطبقة رقيقة من سائل بالنسبة للطريقة التجزيئية .

المبدأ :

تحقن مكونات العينة ثم يتم فصلها عن بعضها بناءً على اختلاف اوزان التوزع لكل مكون بين الطور الساكن والسائل والطور المتحرك السائل. التركيز النسبي للمكون في الطور الساكن Cs إلى الطور المتحرك Cm يُعبر عنه بمعامل التجزؤ K

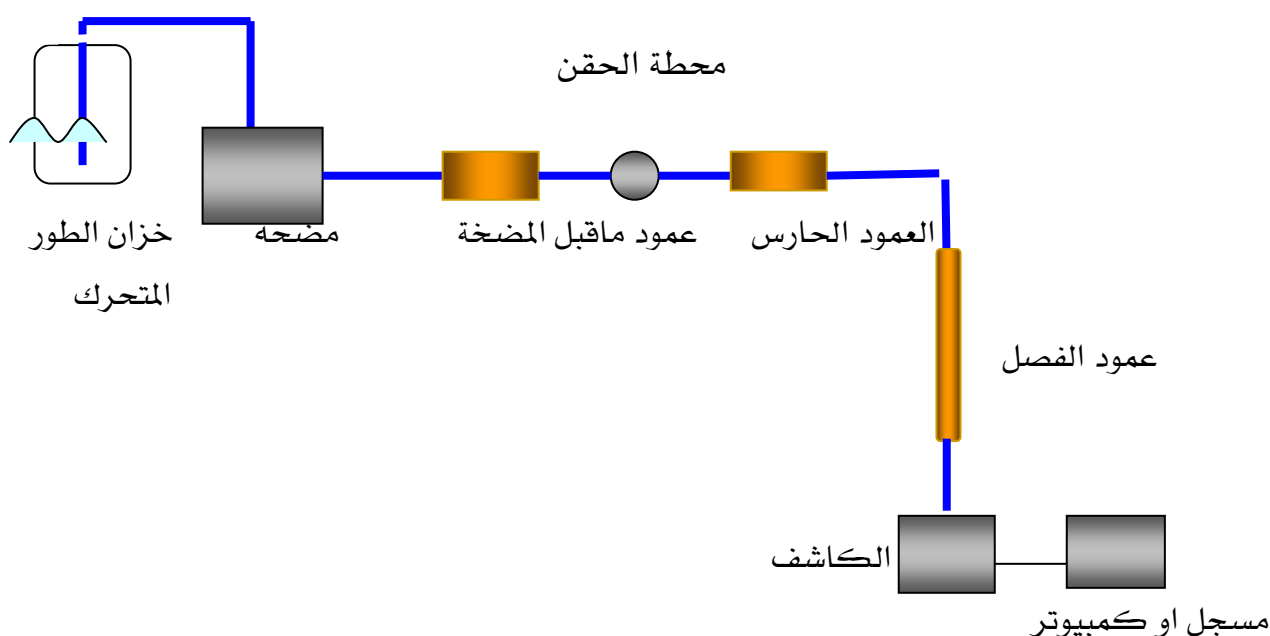
$$K = \frac{C_s}{C_m}$$

المعادلة أعلاها توضح أن حركة المكون يتناسب عكسياً مع معامل التجزؤ. أي أن المكون ذا معامل التجزؤ الأعلى يتحرك ببطء والعكس صحيح. ولا يمكن للفصل أن يتم إلا بوجود اختلاف ملحوظ في معامل التجزؤ لمكونات الخليط ويمكن الوصول إلى هذا بتغيير ظروف التجربة مثل تغيير تركيب الطور المتحرك وتغيير الطور الساكن ودرجة الحرارة.

مكونات الجهاز :

يتكون الجهاز كما في الشكل رقم (٤٠) من الأجزاء الرئيسية التالية :

- مستودع الطور المتحرك - المضخة - محطة الحقن - العمود - الكاشف - وسيلة لتسجيل الكروماتوجرام (مسجل أو كمبيوتر).



شكل رقم (٤٠) يوضح مكونات جهاز كروماتوجرافيا السائل

وفيما يلي نعطى فكرة مختصرة عن المكونات الرئيسية :

١. المضخات Pumps :

هنالك متطلبات رئيسية منها

- (i) توليد ضغط حتى 6000 psi.
- (ii) خالية من الذبذبة.
- (iii) سريان ثابت
- (iv) معدل سريان من ٠,١ إلى ١٠ مل / دقيقة.
- (v) مقاومة للتآكل بالمذيبات المختلفة.

النظام الحديث المستخدم في الأجهزة الحديثة ذات التكلفة العالية هو استعمال مضخة ذات رأس ترددي (مكبس للأمام وآخر للخلف) بحيث إن أحد المكبسین يُلغى ذبذبة الآخر وبالتالي يكون سريان الطور المتحرك خالياً من الذبذبة.

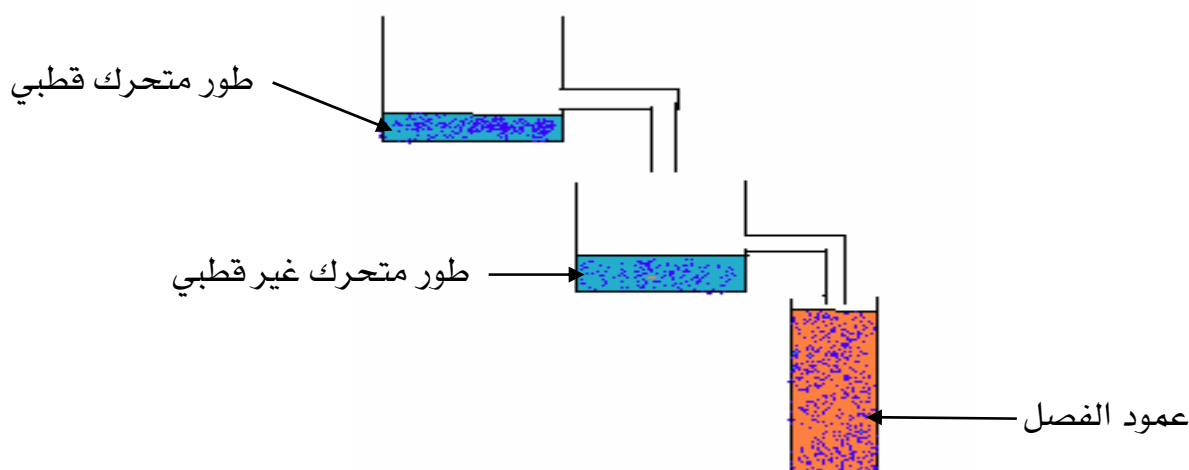
ويجب غسل المضخة دائماً قبل وبعد التجربة بالميثانول وذلك لمنع حدوث ظاهرة التآكل.

٢. نظام الطور المتحرك :

في معظم التحاليل طور واحد يكفي لإزاحة كل مكونات الخليط للفصل والتفريق الكامل separation and resolution ويسمى النظام في هذه الحالة فصل بطور متحرك واحد isocratic elution . ولكن عندما يكون هناك اختلافاً كبيراً في زمن الاستبقاء R.T يفضل استخدام طورين متحركين يغير أحدهما قطبية الآخر أثناء عمل الكروماتوجرام ويسمى النظام في هذه الحالة بالتصفية المتتالية التدريجية gradient elution

التصفية المتتالية التدريجية gradient elution :

في هذا النظام نسب الطورين المتحركين يتغير باستمرار خلال عمل الكروماتوجرام أو في جزء منه كما في الشكل رقم (٤١) ، وفي بعض الأجهزة يتم هذا بواسطة برمجة مسبقة بواسطة الكمبيوتر.

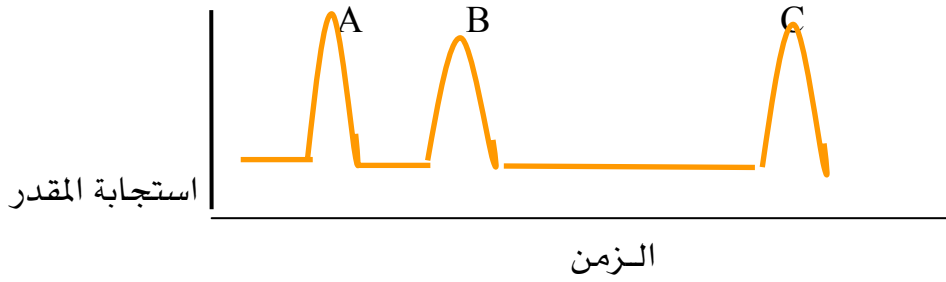


شكل رقم (٤١) يوضح نظام التصفية المتتالية التدريجية

■ نفترض أن خليطاً ما يحتوي على المكونات التالية :

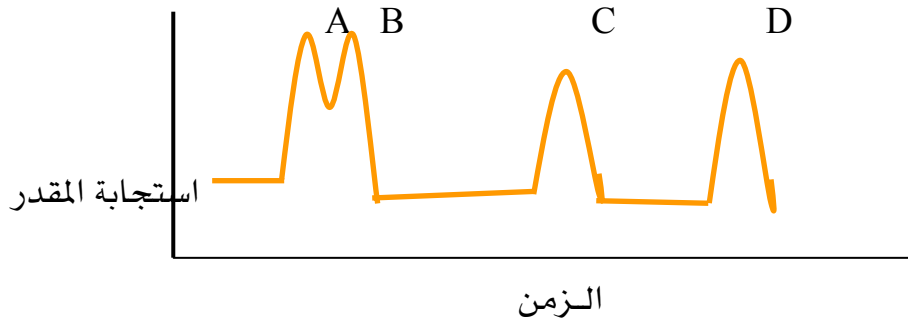
A	B	C	D
غير قطبي	وسط في القطبية		قطبي

i) عند استخدام طور متحرك غير قطبي (هكسان مثلاً) كما في الشكل رقم (٤٢) نجد الآتي.



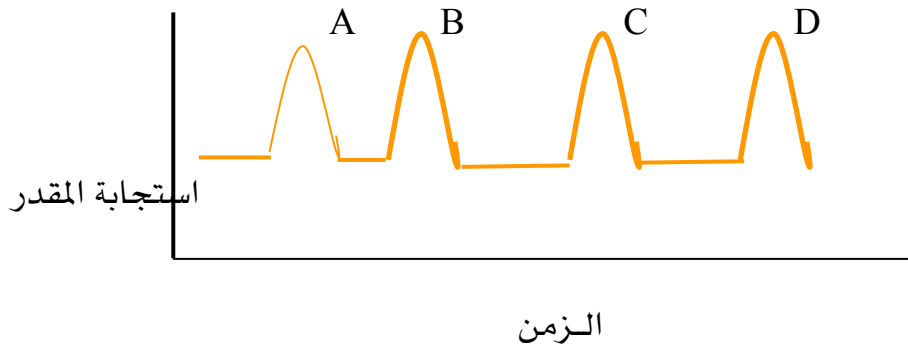
شكل رقم (٤٢) يوضح الفصل باستخدام طور متحرك غير قطبي

نلاحظ أن المكون D ربما لا يتم فصله أو يتأخر كثيراً نتيجة استخدام طور متحرك غير قطبي
 ii) عند استخدام طور متحرك قطبي (ثنائي كلوريد الميثان مثلاً) كما في الشكل رقم (٤٣) نجد
 الآتي :



شكل رقم (٤٣) يوضح الفصل باستخدام طور متحرك قطبي

نلاحظ أن المكونان A, B يفصلان بسرعة بحيث لا يكون هنالك وقت للفصل والتفريق الكامل.
 iii) حلاً لما ذكر أعلاه يُستخدم نظام التصفية التتابعية التدريجية وذلك بأن يتم الفصل
 بالهكسان (غير قطبي) أولاً ثم يزداد قطبيته تدريجياً بواسطة كلوريد الميثان (قطبي) ويكون
 الكروماتوجرام الناتج كما في الشكل رقم (٤٤).



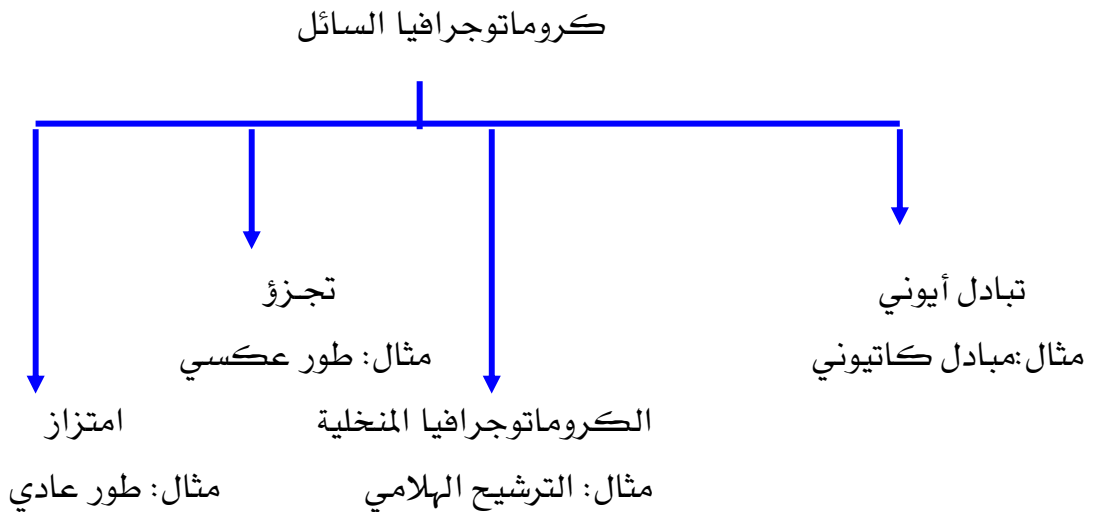
شكل رقم (٤٤) يوضح الفصل بنظام التصفية التتابعية التدريجية

٣. نظام الحقن Injection System :

نظام الحقن له دور كبير في كفاءة عمل كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية. النظام الحديث هو نظام الحقن بواسطة الصمام valve system في هذا النوع تملأ حلقة موجودة فوق العمود مباشرةً بواسطة محقنة غير مدببة (قارن بكروماتوجرافيا الغاز) ويكون الصمام في الوضع حمل Load ، ثم يحول الصمام للوضع أحقن inject وبالتالي تسحب المادة المراد فصلها إلى داخل العمود بواسطة الطور المتحرك. ويجب ملاحظة أن الحقن غير مباشر.

٤. العمود والمواد المعبأة بداخله (الطور الساكن) :

كروماتوجرافيا السائل يتضمن أنظمة مختلفة للفصل اعتماداً على حسب نوع الطور الساكن المعبأ في العمود.



(i) أعمدة امتزاز (طور ساكن صلب) Adsorption Columns

في هذا النوع يعبأ العمود بحبيبات صلبة دائرية صغيرة من السليكا أو الألومينا. ولجعل السليكا نشطاً يتم تحضيره بتسخينه مع محلول هيدروكسيد الأمونيوم ثم يغسل بالحامض وبالتالي نحصل على سطح نشط من السليكا ذات كفاءة عالية. يعتبر السليكا طور ساكن قطبي وتزداد خاصية الامتزاز تجاه المواد القطبية بواسطة مجموعة الهيدروكسيل SiOH.

(ii) أعمدة تجزؤ (طور ساكن سائل) Partition Columns

في أعمدة التجزؤ نجد أن المادة المراد فصلها تجزئ نفسها بين طورين سائلين عديمي الامتزاج. ويكون ثابت التركيز للمادة بين الطورين ثابتاً كما يلي:

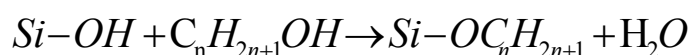
$$K = C_s / C_m$$

لذا نجد أن معدل التحرك للمادة خلال العمود يعتمد على معامل التجزؤ K . ولإتمام الفصل بين المواد يجب أن يكون هناك اختلاف ملحوظ في معامل التجزؤ. ويمكن الوصول لذلك بتغيير الطور المتحرك أو الطور الساكن أو درجة الحرارة.

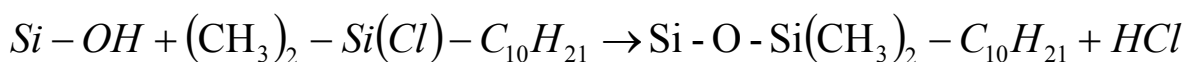
وبما أن الطور الساكن السائل يمكن أن يزاح (يفسل) مع مرور الزمن بواسطة الطور المتحرك السائل يستخدم حالياً ما يُعرف بالطور الساكن السائل المرتبط كيميائياً مع الدعامة الصلبة $chemically\ bonded\ stationary\ phases$ ولهذا الارتباط الكيميائي ميزة أخرى وهي إمكانية تغيير الطور الساكن القطبي إلى غير قطبي.

الأمثلة التالية توضح ربط الطور الساكن السائل المرتبط كيميائياً على الدعامة الصلبة وتحويل الطور الساكن من قطبي إلى غير قطبي .

مثال ١ -



مثال ٢ -



(iii) الأعمدة المنخلية Size Exclusion Columns

تعباً الأعمدة في هذه الحالة بمادة هلامية مسامية غير أيونية $porous\ and\ non-ionic$. ويعتمد الفصل بهذه التقنية على حجم المسام وحجم الجزيئات للمادة المراد فصلها. وعندما يحتوي الخليط على مكونات ذات أحجام جزيئية مختلفة ، نجد أن الجزيئات الأكبر حجماً تمر خارج مسام المادة الهلامية دون إعاقة أما الجزيئات الأصغر حجماً تمر من خلال مسام الهلام فيحدث لها إعاقة وعلى هذا الأساس يتم الفصل. وتستخدم الأعمدة المنخلية في تحليل المواد البلاستيكية.

(iv) أعمدة التبادل الأيوني Ion Exchange Columns :

تعباً الأعمدة في هذه الحالة بمواد صلبة غير ذائبة تحتوي على مجاميع وظيفية موجبة $R-SO_3H^+$ أو مجاميع وظيفية سالبة $R-NH_2-(CH_3)_3-Cl^-$ (راجع كيفية تحضير الراتنجات في الوحدة الثانية) والتي تسمى بالمبادلات الراتنجية الكاتيونية أو بالمبادلات الراتنجية الأنيونية ، لذا تستخدم لفصل المواد الأيونية. ويتم الفصل هنا نتيجةً لتوزع المادة بين الراتنج (طور ساكن) والطور المتحرك السائل اعتماداً على مدى ألفة أيونات المادة المراد فصلها تجاه المبادل.

ما ذكر أعلاه يختص بأعمدة الفصل ولكن هناك أعمدة مساعدة تستخدم في كروماتوجرافيا السائل نذكر منها الأعمدة الحارسة $guard\ columns$ حيث تُثبت قبل عمود الفصل وتعمل على حماية عمود

الفصل بواسطة ترشيح وإزالة الأجزاء الصلبة (شوائب) والتي قد تكون بالطور المتحرك. وكذلك المركبات أو الأيونات التي قد تؤثر على خط القاعدة للكروماتوجرام الناتج.

اختيار عمود الفصل :

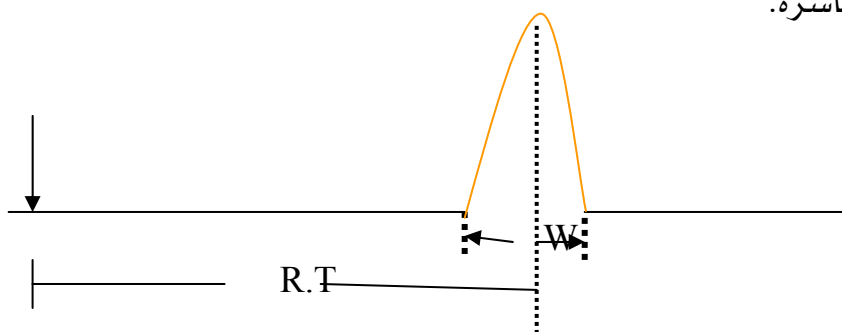
اختيار العمود يعتمد على نوع المادة المراد تحليلها وعلى خبرة المحلل الكيميائي. عموماً هنالك قاعدة وهي الأعمدة القطبية تستخدم لفصل المواد القطبية ، بينما الأعمدة غير القطبية تستخدم لفصل المواد غير القطبية. أي أن الشبيه يفصل الشبيه like separates like.

كفاءة عمود الفصل :

كفاءة التحليل الكروماتوجرافي تعتمد بدرجة كبيرة على مقدرة العمود للفصل. الكفاءة الكلية للعمود يعبر عنها بعدد الطبقات النظرية number of theoretical plates والذي يعبر بدوره عن مراحل الاتزان داخل العمود. ويمكن قياس كفاءة العمود بمعرفة زمن الاستبقاء .

$$\text{زمن الاستبقاء} = \frac{\text{حجم الاستبقاء (مل) للطور المتحرك}}{\text{معدل سريان الطور المتحرك (مل / دقيقة)}}$$

ولكن عملياً يتم إيجاد زمن الاستبقاء من الكروماتوجرام الناتج من المسجل كما في الشكل رقم (٤٥) أو من الحاسب الآلي مباشرة.



شكل رقم (٤٥) يوضح كيفية إيجاد RT و n

لذا ومن معلومية RT وعرض السن (w) عند القاعدة نجد أن عدد الطبقات النظرية (n) يمكن إيجاده من المعادلة التالية ،

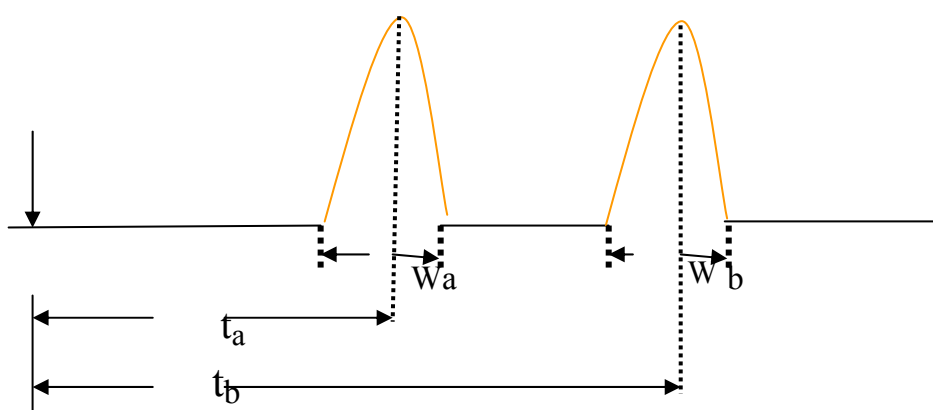
$$n = 16 \left[\frac{(RT)^2}{w} \right]$$

ويمكن الاستنتاج من المعادلة أعلاه أنه كلما قل عرض السن زادت كفاءة العمود. وبما أن طول العمود يؤثر على عدد الطبقات النظرية الكلية ولغرض مقارنة كفاءة الأعمدة ببعضها يستخدم ما يعرف بالارتفاع المكافئ لطبقة نظرية (H.E.T.P) h

$$h = \frac{\text{طول العمود (L)}}{N}$$

وهناك مقياس آخر لكفاءة العمود وهو درجة الفصل بين سنين two peaks والذي يعرف بالتفريق R , resolution والذي يمكن إيجاده من الشكل رقم (٤٦) والمعادلة التالية.

$$R = \frac{2(t_b - t_a)}{(w_a + w_b)} = \frac{2\Delta t}{(w_a + w_b)}$$



شكل رقم (٤٦) يوضح كيفية إيجاد التفريق R

درجة الفصل وبالتالي تكون الكفاءة جيدة عندما تكون قيمة $R=1.25$

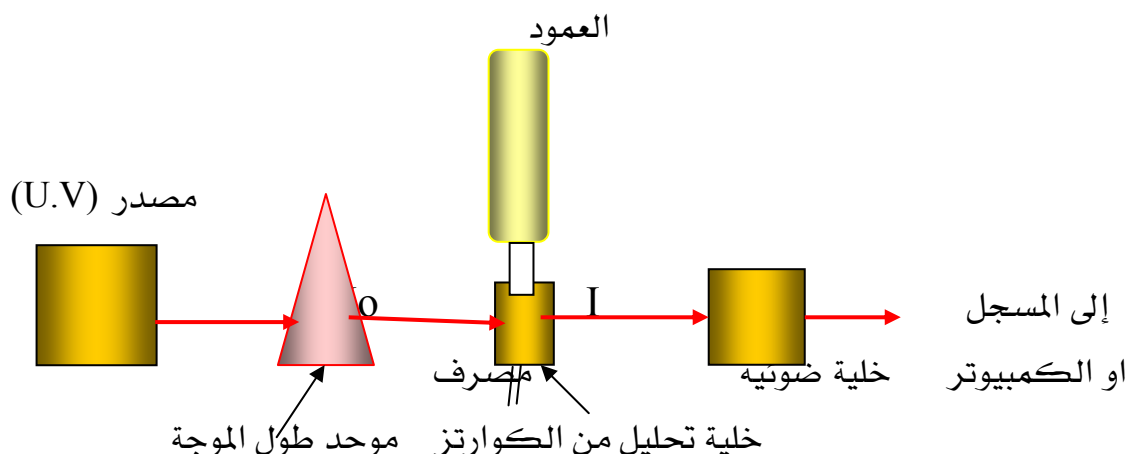
الكواشف :

هناك عدة كواشف يمكن استخدامها لكشف المواد المفصولة بجهاز كروماتوجرافيا السائل ومن هذه كاشف معامل الانكسار وكاشف التآلق وكاشف مطياف الكتلة وكاشف الأشعة فوق البنفسجية وسوف نتناول كاشف الأشعة فوق البنفسجية بشيء من التفصيل.

كاشف الأشعة فوق البنفسجية :

يتكون هذا الكاشف كما في الشكل رقم (٤٧) من :

- مصدر أشعة فوق بنفسجية (طول موجة متغير في المدى 190–380 nm.
- موحد طول الموجة monochromator.
- خلية تحليل صغيرة جداً من الكوارتز.
- خلية ضوئية (لتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية).



شكل (٤٧) يوضح مكونات كاشف الأشعة فوق البنفسجية

أما طريقة عمل الكاشف فيمكن توضيحه بالخطوات التالية :

- عند مرور الطور المتحرك فقط داخل وعاء التحليل نجد أن الطاقة الكهربائية الناتجة في الخلية الضوئية تكون أعلى ما يمكن وذلك لأن الطور المتحرك لا يمتص الأشعة فوق البنفسجية أي أن كل الأشعة الساقطة تصل للخلية الضوئية.
- عند خروج المادة X مثلاً مع الطور المتحرك من العمود ودخوله لخلية الكوارتز نجد أن X تمتص جزءاً من الأشعة الساقطة من المصدر ، وعليه نجد أن الطاقة الكهربائية الناتجة في الخلية الضوئية أقل مما كانت عليه أولاً. إذاً الفرق بين الطاقتين يمثل الامتصاص A والذي يمكن قراءته على الكاشف. الاختلاف في الطاقة يُغذى إلى مسجل أو كمبيوتر لرسم الكروماتوجرام كما في الشكل رقم (٤٨).



شكل رقم (٤٨) يوضح الكروماتوجرام الناتج

ملاحظات هامة :

- يجب إزاحة جميع الغازات (خاصة الأوكسجين) من الطور المتحرك حتى لا تتكون فقاعات هوائية داخل وعاء التحليل لأن ذلك يؤثر على مدى امتصاص مكونات الخليط المراد تحليله للأشعة فوق البنفسجية وتتم إزالة O_2 بواسطة غاز الهيليوم مثلاً.
- من عيوب هذا الكاشف محدودية أنواع الطور المتحرك المستخدم ، أي لا يمكن استخدام مذيبات مثل البنزين والتولين كطور متحرك وذلك لأن هذه المذيبات تمتص الأشعة فوق البنفسجية. والمطلوب دائماً مذيبات شفافة (أي لا تمتص) للعمل مع هذا الكاشف.

أوجه الاختلاف بين كروماتوجرافيا الغاز وكروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية

١. الحقن غير مباشر في كروماتوجرافيا السائل (الحقن بواسطة الصمام) بينما يكون الحقن مباشراً في حالة كروماتوجرافيا الغاز.
٢. الطور المتحرك سائل في كروماتوجرافيا السائل ، غاز في حالة كروماتوجرافيا الغاز.
٣. وجود مضخات في كروماتوجرافيا السائل ، الغاز (الطور المتحرك) في كروماتوجرافيا الغاز يكون مضغوطاً في اسطوانات خاصة (لا يحتاج الى مضخات).
٤. الحقن في كروماتوجرافيا السائل دقيق جداً (لوجود الصمام) مما يزيد من كفاءته بينما في كروماتوجرافيا الغاز يحتاج الى خبرة المحلل الكيميائي.
٥. في كروماتوجرافيا السائل يتم فصل المواد غالباً في درجة حرارة الغرفة أما في كروماتوجرافيا الغاز يتم الفصل في درجات حرارة عالية وذلك بوضع العمود في فرن ثيروستاتي.
٦. حالة المادة المفصولة أثناء الفصل يكون سائلاً في حالة كروماتوجرافيا السائل بينما يكون في حالة بخارية في كروماتوجرافيا الغاز.
٧. في حالة أن يكون هنالك اختلاف كبير في زمن الاستبقاء لمكونات خليط ما يمكن استخدام نظام التصفية التتابعية التدريجية في كروماتوجرافيا السائل. في كروماتوجرافيا الغاز يتم برمجة درجة حرارة العمود لدرجات حرارة مختلفة programmed temperature.

التطبيقات :

يمكن الاستفادة من كروماتوجرافيا السائل لعزل وتنقية المواد عن طريق كروماتوجرافيا التحضيرية ، والذي يختلف تماماً عن كروماتوجرافيا التحليلية (يختص بالتحليل النوعي والكمي للمواد بعد فصلها).

التحليل النوعي يمكن الوصول اليه بمقارنة زمن الاستبقاء للمادة المراد تحليلها مع زمن الاستبقاء لعينات قياسية. كما يمكن الوصول لنوعية المادة عن طريق مكتبات بحث تزود بها ذاكرة الكمبيوتر للأجهزة الحديثة.

ويجب الإشارة الى أن إيجاد R.T للتحليل النوعي وإيجاد مساحة السن للتحليل الكمي يشابه كروماتوجرافيا الغاز.

طبيعة المواد التي يمكن تحليلها نوعياً وكمياً يعتمد على نوع الأعمدة المستخدمة فمثلاً :

- في حالة استخدام مبادلات أيونية كطور ساكن يمكن تحليل المركبات الأيونية حيث يمكن تقدير الفلزات بعد تحويلها في صورة متراكبات الهاليدات. كما يمكن تحليل الأحماض الأمينية.
- في حالة استخدام أعمدة المناخل الجزيئية كطور ساكن يمكن تحليل البروتينات والأحماض النووية والمركبات الكربوهيدراتية والأنزيمات والهرمونات. كما ويمكن استخدام المناخل الجزيئية لتحليل البوليمرات.

امتحان ذاتي رقم (١)

١. اذكر اثنين من مزايا كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة على كروماتوجرافيا الورقة.
٢. اذكر اثنين من التطبيقات المهمة للكروماتوجرافيا المستوية؟
٣. على ماذا يعتمد زمن المكوث R.T للمادة في كروماتوجرافيا الغاز؟
٤. ما هي الشروط الواجب توافرها في الغاز الحامل (الطور المتحرك) في كروماتوجرافيا الغاز؟
٥. اذكر أنواع الأعمدة في كروماتوجرافيا الغاز؟
٦. اكتب عن كيفية فصل البرافينات عن الأوليفينات بتقنية كروماتوجرافيا الغاز؟
٧. كيف يمكن التعبير عن الكفاءة بجهاز كروماتوجرافيا الغاز؟
٨. في أي حالة نلجأ الى طريقة برمجة حرارة العمود في كروماتوجرافيا الغاز؟
٩. اذكر الكواشف المستخدمة لجهاز كروماتوجرافيا الغاز؟
١٠. متى يكون ضرورياً استخدام طورين متحركين لفصل عينات خليط في كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية؟
١١. كيفية تفادي غسل الطور الساكن السائل بواسطة الطور المتحرك السائل في كروماتوجرافيا السائل؟
١٢. اذكر أسماء الكواشف المستخدمة في جهاز كروماتوجرافيا السائل؟

امتحان ذاتي رقم (٢)

١. العامل الرئيس لإتمام الفصل في كروماتوجرافيا الامتزاز هو
٢. في كروماتوجرافيا التجزؤ معدل التحرك للمادة المراد فصلها يعتمد على
٣. في كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة يكون الطور الساكن عبارة عن
٤. في كروماتوجرافيا الورقة يكون الطور الساكن عبارة عن
٥. يستخدم مصطلح R_f كوسيلة مهمة لـ
٦. تستخدم كروماتوجرافيا الورقة باتجاهين عندما يكون باستخدام تقنية الاتجاه الواحد.
٧. يستخدم كروماتوجرافيا الغاز لفصل
٨. في كروماتوجرافيا الغاز تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناءً على

امتحان ذاتي رقم (٣)

اختر الإجابة الصحيحة فيما يلي :

١. في كروماتوجرافيا التجزؤ يكون الطور الساكن :
(أ) سائل (ب) صلب.
٢. يعتبر كروماتوجرافيا الورقة نوع خاص من أنواع كروماتوجرافيا :
(أ) الامتزاز (ب) التجزؤ.
٣. التقنية النازلة تصلح في حالة :
(أ) كروماتوجرافيا الورقة (ب) الطبقة الرقيقة (ج) كروماتوجرافيا الورقة و الطبقة الرقيقة.
٤. يصلح استخدام كروماتوجرافيا في فصل المواد الدهنية.
(أ) الورق (ب) الطبقة الرقيقة.
٥. يمكن استخدام H_2SO_4 ككاشف تعيين بقع في :
(أ) كروماتوجرافيا الورقة (ب) الطبقة الرقيقة .
٦. تعتبر كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة نوع خاص من أنواع كروماتوجرافيا :
(أ) الامتزاز (ب) التجزؤ.
٧. يستخدم تقنية التصفية التتابعية التدريجية في حالة :
(أ) كروماتوجرافيا السائل. (ب) كروماتوجرافيا الغاز.
٨. يستخدم كاشف معامل الانكسار في :
(أ) كروماتوجرافيا السائل. (ب) كروماتوجرافيا الغاز.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)

١. (أ) سرعة الفصل والتفريق الأحسن.

(ب) يمكن استخدام حمض الكبريت ككاشف تعيين بقع في الطبقة الرقيقة ولا يمكن استخدامه مع كروماتوجرافيا الورقة.

٢. (أ) الكشف عن الشوائب.

(ب) التحليل النوعي باستخدام قيم R_f .

٣. يعتمد على مدى قابليتها للتطاير ومدى تفاعلها مع الطور الساكن.

٤. الشروط هي:

- عالي النقاوة وخالي من الأكسجين.
- غير نشط كيميائياً .
- غير سام وغير قابل للاشتعال.

٥. الأعمدة المعبأة والشعرية.

٦. نستخدم عمود معبأ بطور ساكن من مادة نترات الفضة / إيثيلين جلايكول. عند إجراء الفصل نجد أن الأولفينات تتأخر في العمود نظراً لترابطها مع الفضة بواسطة رابطة π . أما البرافينات فتخرج من العمود بسرعة لأنها لا تحتوي على هذه الرابطة.

٧. بالرجوع إلى ما يعرف بعدد الطبقات النظرية.

٨. في حالة وجود تفاوت كبير في زمن الاستبقاء للمكونات المختلفة.

٩. الكواشف هي التآين باللهب، كاشف التوصيل الحراري، كاشف الأسر الإلكتروني.

١٠. في حالة وجود تفاوت كبير في زمن الاستبقاء .

١١. بواسطة ربط الطور الساكن السائل كيميائياً على الدعامة الصلبة.

١٢. الكواشف هي: كاشف معامل الانكسار، كاشف التألق، كاشف مطياف الكتلة، كاشف الأشعة فوق البنفسجية.

إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

١. العامل الرئيس لإتمام الفصل في كروماتوجرافيا الامتزاز هو الفرق بين قوى الامتزاز.
٢. في كروماتوجرافيا التجزؤ معدل التحرك للمادة المراد فصلها يعتمد على الذوبانية للمادة المراد فصلها في الطور الساكن السائل.
٣. في كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة يكون الطور الساكن عبارة عن طبقة رقيقة من مادة امتزاز ناعمة مطلية ومثبتة على قطعة من الزجاج.
٤. في كروماتوجرافيا الورقة يكون الطور الساكن عبارة عن الماء المحيط بالسليولوز.
٥. يستخدم مصطلح R_f كوسيلة مهمة للتحليل النوعي في الكروماتوجرافيا المستوية.
٦. تستخدم كروماتوجرافيا الورقة باتجاهين عندما يكون الفصل جزئياً باستخدام تقنية الاتجاه الواحد.
٧. يستخدم كروماتوجرافيا الغاز لفصل الغازات ، السائل غير المتأينة ، المواد العضوية الصلبة ، كثير من المواد العضو معدنية.
٨. في كروماتوجرافيا الغاز تتحرك مكونات المادة عبر العمود حيث يتم الفصل بناءً على اختلاف معامل التوزع بين الطور المتحرك الغاز والطور الساكن السائل.

إجابة الإمتحان الذاتي رقم (٣)

١. في كروماتوجرافيا التجزؤ يكون الطور الساكن :
(أ) سائل
٢. يعتبر كروماتوجرافيا الورقة نوع خاص من أنواع كروماتوجرافيا :
(ب) التجزؤ.
٣. التقنية النازلة تصلح في حالة :
(أ) كروماتوجرافيا الورقة.
٤. يصلح استخدام كروماتوجرافيا في فصل المواد الدهنية.
(ب) الطبقة الرقيقة.
٥. يمكن استخدام H_2SO_4 ككاشف تعيين بقع في :
(ب) الطبقة الرقيقة .
٦. تعتبر كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة نوع خاص من أنواع كروماتوجرافيا :
(أ) الامتزاز.
٧. يستخدم تقنية التصفية التتابعية التدريجية في حالة :
(أ) كروماتوجرافيا السائل.
٨. يستخدم كاشف معامل الانكسار في :
(ب) كروماتوجرافيا الغاز.

المراجع

- 1) Gary D. Christian, *Analytical Chemistry*, fifth edition, John Willy & sons, Inc, 1986.
- 2) G.W. Ewing, *Instrumental methods of Chemical Analysis*, Fourth edition, McGraw-Hill, New York, 1975.
- 3) A.I. Vogel, *Textbook of Quantitative chemical Analysis*, fifth edition, Longman, London 1975.
- 4) J.S. Fritz & G.H. Schenk, *Quantitative Chemistry*, Fourth edition, Allyn Bacon, Boston, 1979.
- 5) D.A. Skoog & D.M. West, *Principles of Instrumental Methods of Analysis*, sixth edition, Holf Rinehart & Wiston, New York, 1991.
- 6) Stock & Rice chromatographic methods, third edition, by John Willy & Sons, Inc 1994

(٧) عبدالغني حمزة. محمد أحمد آشي. عبدالفتاح البسطاوي. عبدالعزيز السباعي. توفيق عميرة،
الكيمياء التحليلية. بعض الأسس النظرية لطرق التحليل الآلي، الطبعة الأولى، جامعة الملك
عبدالعزيز، ١٩٨٦م.

(٨) إبراهيم الزامل، الكيمياء التحليلية - التحليل الآلي، الطبعة الثالثة، دار الخريجي للنشر، ١٩٩٨

المحتويات

الصفحة	الموضوع
	المقدمة
1	الوحدة الأولى الاستخلاص بالمذيبات
2	الاستخلاص بالمذيب لفصل الفلزات
2	مقدمة
3	مبادئ الاستخلاص
3	الشروط الواجب توفرها في المذيب
4	اتزان الاستخلاص
7	أنظمة الاستخلاص
12	امتحان ذاتي رقم (١)
13	امتحان ذاتي رقم (٢)
14	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
16	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
18	الوحدة الثانية التبادل الأيوني
18	التبادل الأيوني
19	المبادلات العضوية (الراتنجات)
21	خواص المبادلات الأيونية
24	أمثلة محلولة على خصائص وتطبيقات الراتنجات
26	تطبيقات التبادل الأيوني
32	المبادلات غير العضوية
34	امتحان ذاتي رقم (١)
35	امتحان ذاتي رقم (٢)
36	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
38	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)

39	الوحدة الثالثة الكروماتوجرافيا
40	الفصل الأول مدخل إلى الطرق الكروماتوجرافية
40	تصنيف الطرق الكروماتوجرافية
43	مزايا الطرق الكروماتوجرافية عامة عن الطرق الأخرى
43	اختيار الطريقة المناسبة لفصل مادة ما
45	الفصل الثاني كروماتوجرافيا المستوية
45	مقدمة
46	كروماتوجرافيا الورقة
48	كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة
49	الكشف عن المواد المفصولة
49	مقارنة بين كروماتوجرافيا الطبقة الرقيقة والورقة
50	تطبيقات الكروماتوجرافيا المستوية
51	الفصل الثالث كروماتوجرافيا الغاز
52	مبدأ كروماتوجرافيا الغاز
52	المكونات الأساسية لنظام كروماتوجرافيا الغاز
60	التحكم في درجة حرارة الجهاز
61	الكاشف (المقدر)
66	التحليل النوعي
66	التحليل الكمي
69	تطبيقات كروماتوجرافيا الغاز
70	الفصل الرابع كروماتوجرافيا السائل ذو الكفاءة العالية
70	مبدأ الطرق كروماتوجرافية
71	مكونات الجهاز
79	أوجه الاختلاف بين كروماتوجرافيا الغاز و كروماتوجرافيا السائل ذي الكفاءة العالية

80	التطبيقات
81	امتحان ذاتي رقم (١)
82	امتحان ذاتي رقم (٢)
83	امتحان ذاتي رقم (٢)
84	إجابة الامتحان الذاتي رقم (١)
85	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٢)
86	إجابة الامتحان الذاتي رقم (٣)
87	المراجع

تقدر المؤسسة العامة للتعليم الفني والتدريب المهني الدعم

المالي المقدم من شركة بي آيه إي سيستمز (العمليات) المحدودة

GOTEVOT appreciates the financial support provided by BAE SYSTEMS

BAE SYSTEMS